

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

par

François PEYRON

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L.

Première Thèse

CONTRIBUTION à l'ETUDE de la CATALYSE BIFONCTIONNELLE : CONVERSION de l'ALCOOL ISOPROPYLIQUE sur CATALYSEURS SILICE-ALUMINE-NICKEL

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 26 février 1965 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE

L. de MOURGUES

Membres du Jury



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0014

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie-industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale



CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mle GALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique

Maître de Conférence adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MONSIEUR LE PROFESSEUR P R E T T R E

Correspondant de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant.

A MONSIEUR Y. T R A M B O U Z E

Directeur de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique

En témoignage de mon respect
et de ma gratitude.

A MES PARENTS

A MA SOEUR

en témoignage de toute mon affection.

AVANT PROPOS

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée lors de l'exécution de ce travail, réalisé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au C.N.R.S., nous a judicieusement orienté et guidé dans nos travaux et nous lui exprimons toute notre gratitude pour la part importante qu'il a prise dans l'interprétation de nos résultats.

Il nous est particulièrement agréable de remercier Monsieur de MOURGUES, Maître de Recherches au C.N.R.S. Il nous a fait bénéficier avec dévouement de son expérience et de ses connaissances en critiquant et discutant nos résultats.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electrochimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à la Direction des Services Centraux de Recherches et plus particulièrement à Monsieur LONG, Directeur à ces Services, et à Monsieur de LACHEISSERIE qui ont témoigné d'une attention constante à notre égard.

Nos remerciements vont également à Monsieur MEYER, Directeur de l'Usine, des Eaux claires, qui s'est chargé de la

fourniture d'une partie de nos matières premières.

Nous remercions Monsieur TURLIER, Chargé de Recherches au C.N.R.S., qui nous a fait profiter de toute son expérience dans le domaine de la magnéto-chimie.

Les nombreuses discussions que nous avons eues avec Mademoiselle DUBIEN furent pour nous très fructueuses.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs les Professeurs PRETTRE, C. EYRAUD ainsi qu'à Messieurs TRAMBOUZE et de MOURGUES, qui nous ont fait l'honneur de constituer notre Jury.

Que nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

Le concept de catalyse bifonctionnelle est devenue quasiment inséparable de son application la plus connue : le reforming catalytique dont le but est d'augmenter l'indice d'octane d'une essence en modifiant la nature de ses constituants. Ce procédé fait appel, en effet, à des réactions de déshydrogénation, d'isomérisation et de cracking hydrogénant, réactions dont l'importance relative varie avec la nature de la charge, les conditions opératoires et évidemment les propriétés du catalyseur.

Au début de la mise en oeuvre du reforming, chaque réaction considérée isolément était réalisée grâce à un catalyseur à fonction unique : l'aromatisation et l'isomérisation étaient ainsi respectivement effectuées sur des catalyseurs à base de platine et du type "acide" (Platforming et Hydroforming).

C'est alors que les recherches de KOMAREWSKY (1) signalèrent l'intérêt d'un nouveau type de catalyseurs constitués d'un métal (Ni, Pd, Pt) catalytiquement actif dans les réactions de déshydrogénation, associé à un oxyde "acide" (possédant des propriétés isomérisantes pour les hydrocarbures éthyléniques. Plus tard, HAENSEL (2) et CIAPETTA (3) brevetaient la préparation et l'utilisation des catalyseurs Pd, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ et Pt, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ pour les opérations de reforming.

Les catalyseurs bifonctionnels sont généralement employés pour accélérer des réactions successives et ce pour des raisons pratiques : une seule enceinte réactionnelle est nécessaire.

L'emploi d'un catalyseur bifonctionnel dans le but d'accélérer deux réactions pouvant se développer parallèlement à partir d'une réaction unique, peut paraître dénué d'intérêt. Or ce type de processus deviendrait intéressant s'il pouvait fournir directement un mélange de constituants destinés à une synthèse : en ce cas, une parfaite maîtrise de la réaction globale liée à la connaissance de la masse catalytique devient nécessaire pour fixer à priori

les quantités relatives des produits des deux réactions.

Outre l'intérêt pratique, l'étude de réactions parallèles présente un grand intérêt théorique.

Dans le cas de réactions successives, il est difficile d'étudier les réactions intermédiaires et surtout de comparer l'interaction des deux constituants de la masse catalytique car l'étude des réactions intermédiaires n'est possible que sur un seul des constituants de la masse de contact, l'utilisation du catalyseur bifonctionnel conduisant toujours aux produits des réactions successives.

Au contraire, dans le cas de réactions parallèles, il est possible partant de concentrations de réactif identiques, d'étudier sans inconvénient les réactions sur chaque constituant de la masse de contact, d'une part, sur le catalyseur bifonctionnel d'autre part. Dès lors, par comparaison des vitesses respectives, on peut espérer :

- mettre en évidence les interactions éventuelles des constituants de la masse de contact.
- caractériser les variations des activités dues à l'apparition des produits de la réaction.

Le présent travail a pour but l'étude des catalyseurs silice-alumine-nickel dans la réaction de déshydratation et de déshydrogénation du propanol 2. Il vise :

- à déterminer les grandeurs cinétiques de ces réactions considérées isolément,
- à étudier les variations des activités catalytiques dues à l'interaction entre les deux types de sites (influence du pourcentage de nickel déposé, effet de la température et du temps d'un traitement préalable),
- à étudier également les variations liées à la nature des produits de la réaction.

Les perspectives ainsi ouvertes ont dès lors orienté la recherche en ce domaine vers une connaissance plus approfondie des mécanismes réactionnels élémentaires et vers l'examen de nouveaux systèmes catalytiques analogues (4) impliquant l'apparition entre les étapes d'espèces chimiques intermédiaires.

MYERS et ses collaborateurs (5), étudiant l'échange de deutérium entre deux paraffines sur différents catalyseurs du même type (Pt, oxydes acides), trouvent que cet échange est en corrélation non seulement avec l'activité hydrogénante ou déshydrogénante mais aussi avec la réactivité des sites acides ; il y aurait donc, outre l'addition de deutérium sur l'oléfine formée, un échange direct entre l'oléfine et l'oléfine deutérée sur les sites acides.

MILLS (6) et HINDIN (7) montrent cependant que ce n'est pas l'interface métal oxyde qui est responsable de l'activité catalytique mais bien deux types de sites nettement différenciés.

RYLANDER et COHN (8) utilisant des catalyseurs composés de deux métaux du groupe du platine laissent entrevoir la possibilité de synthèse de structures organiques complexes.

L'utilisation d'un catalyseur tel que $\text{Ni} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, fréquente dans les opérations de reforming (4) l'est également dans des opérations annexes : la désulfuration hydrogénante des hydrocarbures par exemple (9). Il est couramment employé comme catalyseur d'hydrogénation des huiles végétales (10), des esters de la glycérine et des acides gras non saturés en vue de les décolorer (11).

Enfin, dès 1948, HETZEL et KENNEDY (12) signalaient qu'un catalyseur préparé par imprégnation de silica-gel par des solutions aqueuses de nitrates de nickel et d'aluminium, ultérieurement décomposés en oxydes et soumis à un traitement réducteur, possèdent une activité catalytique notable vis-à-vis de la réaction de polymérisation des oléfines.

Parmi les procédés industriels dans lesquels il y a, comme dans cette étude, à la fois élimination d'eau et d'hydrogène, le plus important est de

loin la synthèse du butadiène (LEBEDEV) dont l'étude systématique reprise par CORSON, JONES, WELLING, HINCKLEY et STAHLY (13) a montré la nécessité d'utiliser des catalyseurs possédant une activité déshydratante relativement forte vis-à-vis de leur activité déshydrogénante.

Envisagées séparément, ces deux types d'activités liées au métal et à l'oxyde acide ont fait l'objet de multiples études.

JUNGERS (14) étudie la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique par transfert d'hydrogène entre ce dernier et le phénol sur nickel de Raney à 130°, conditions dans lesquelles les produits sont l'acétone, le cyclohexanol et la cyclohexanone.

La recherche est également orientée sur des problèmes cinétiques. PALMER et CONSTABLE (15) signalent que sur le cuivre, l'alcool isopropylique est déshydrogéné cinq fois plus vite que les premiers alcools non ramifiés. Ils précisent l'évolution de la vitesse avec la nature des produits de la réaction ou de poisons introduits dans le réactif.

BRIHTA (16-17) et ses collaborateurs préparent une série de catalyseurs (Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au sur support d'alumine). Ils déterminent la valeur de l'énergie d'activation pour la déshydrogénation des premiers termes de la série acyclique des alcools et montrent ainsi que la réaction de déshydrogénation du propanol-2 a sur le nickel, une énergie d'activation intermédiaire entre celles sur Cu ou Co et celles sur Ag ou Fe.

LIMIDO et GRAWITZ (18) montrent que la réaction de déshydrogénation du propanol-2 est inhibée par l'acétone formée. La vitesse de réaction n'est pas effectuée par la présence d'un hydrocarbure saturé alors qu'elle diminue d'une manière très importante par introduction d'oléfine.

La nécessité de produire des oléfines à partir des alcools correspondants, soit pour des raisons économiques, soit lorsque l'hydrocarbure présente une structure complexe, a fait progresser l'étude de leur déshydratation. Les catalyseurs les plus couramment employés sont constitués d'alumine ou d'acide phosphorique sur support inerte. La concordance de point de vue concernant la facilité de déshydratation de l'alcool isopropylique est presque parfaite (19-20-21).

Plus récemment, TOPCHIEVA (22) et collaborateurs, étudiant la réaction de déshydratation de l'éthanol sur Al_2O_3 et sur différents types de silice-alumine, envisagent sur ces derniers l'existence de deux espèces de sites : les uns responsables des réactions de polymérisation, alcoylation et craquage des hydrocarbures, les autres de la déshydratation. Ces hypothèses sont basées sur le fait que pour un solide $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ de composition donnée, la fonction déshydratante n'est pas liée au caractère acide d'un catalyseur ; en particulier, l'empoisonnement par les ions sodium ne semble modifier d'une manière appréciable ni la constante de vitesse ni l'énergie d'activation de la réaction.

CHAPITRE I

CATALYSEURS - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude du mécanisme intime d'une catalyse ne saurait être menée à bien si elle n'est pas étroitement associée à celle de solide catalytique utilisé. Cela exige non seulement de disposer d'un test réactionnel le plus simple possible, mais aussi d'un catalyseur dont, grâce à la mise au point d'un procédé d'élaboration parfaitement reproductible donc bien maîtrisé, la composition soit bien connue.

I - CATALYSEURS

L'obtention d'un catalyseur bifonctionnel bien défini dépend de quatre opérations principales :

- Elaboration du solide renfermant les deux types de sites.
- Dosages chimiques des différents constituants de ce solide.
- Conservation du solide.
- Activation du solide.

A - Elaboration des gels de silice-alumine imprégnés

En raison de la nature très diverse des gels mixtes silice-alumine suivant leur mode de préparation, il est apparu profitable d'utiliser un gel industriel. Il s'agit d'un gel fabriqué par la firme "Ketjen" (Pays-Bas). Préparé par

co-précipitation d'alumine et de silice de façon à obtenir une teneur en alumine de 13 % sur le gel calciné, il est fourni sous forme acide, les ions Na^+ ayant été échangés par des protons.

Le sel de nickel destiné à préparer la solution d'imprégnation est le formiate dihydraté de nickel dont nous connaissons la cinétique de déshydratation et de décomposition thermique sous vide et sous atmosphère gazeuse contrôlée (23). Le formiate de nickel pur utilisé a été préparé par l'usine des Eaux Claires de la Société d'Electrochimie et d'Electrométallurgie des Acieries Electriques d'Ugine.

Pour déposer le nickel sur le support, la méthode d'imprégnation (24, 25, 26) a été retenue. Une solution aqueuse saturée de formiate de nickel est préparée par ébullition prolongée à reflux en présence d'un excès de sel puis filtration à froid. A 400 cm³ de cette solution sont ajoutés 80 g de "Ketjen". L'ensemble est soumis à une vive agitation pendant une vingtaine d'heures. Après filtration sur verre fritté, le gel mixte imprégné est essoré sur buchner pendant deux heures de façon à éliminer l'excès de solution puis séché à l'étuve de 60 à 120°C suivant un protocole d'augmentation de la température strictement reproduit lors de chaque préparation. Toutefois, la faible solubilité dans l'eau du formiate de nickel ne permet pas d'obtenir en une seule opération la teneur en nickel désirée. C'est pourquoi l'imprégnation est répétée jusqu'à obtenir la teneur désirée. C'est ainsi que la préparation de catalyseur ayant le plus fort pourcentage de nickel (7,7 %) a nécessité cinq imprégnations successives.

Les gels de silice alumine destinés à l'obtention des catalyseurs $\text{Pt} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ont été imprégnés suivant une méthode un peu différente préconisée par J. DUBIEN (27).

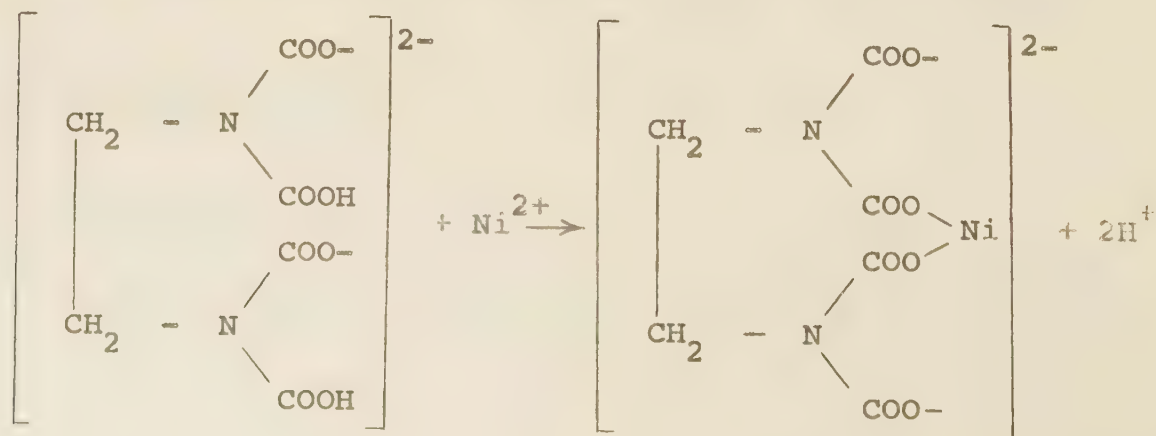
B - Dosages chimiques

Etant admis que le traitement d'imprégnation n'a pas modifié la composition chimique du gel de silice-alumine, seule la teneur en métal reste à déterminer.

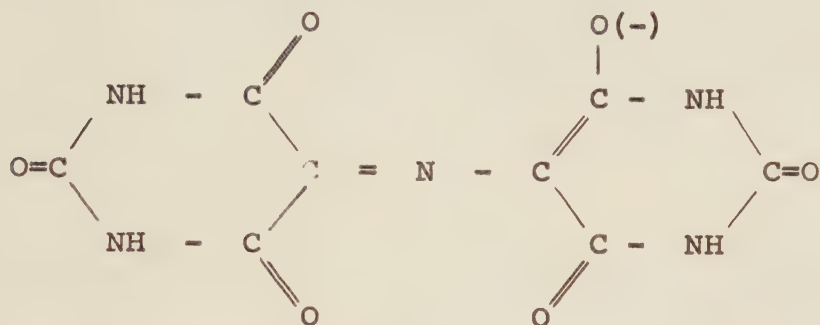
Pour doser le nickel, il est nécessaire de dissoudre les divers constituants d'un poids connu de gel imprégné. L'extraction du formiate de nickel par différents solvants (eau, HCl, NH_4OH) s'est en effet révélée longue et incomplète.

Cette dissolution est obtenue au moyen d'un mélange d'acides sulfurique et fluorhydrique. Au cours de cette attaque, se forment des fluorures ; SiF_4 s'élimine par volatilisation ; les autres sont déplacés par l'acide sulfurique et l'excès d'acide fluorhydrique est ainsi éliminé. L'évaporation à sec fournit un résidu de sulfates d'aluminium et de nickel qu'il est aisé de mettre en solution aqueuse.

A partir de cette solution, le dosage du nickel étant effectué en milieu ammoniacal, la présence de cation Al^{+++} devient gênante et il est nécessaire de le complexer avec les ions tartrates. A la méthode de dosage gravimétrique à l'état de diméthylglyoxime de nickel, nous avons préféré en substituer une autre (28) plus rapide. Elle consiste à former en milieu ammoniacal un complexe métallique avec le sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique suivant l'équation :



L'indicateur de concentration de Ni^{2+} est la murexide, sel d'ammonium de l'acide purpurique :



La fin de titration est observée pour un net changement de teinte du jaune au pourpre.

C - Conservation des gels imprégnés

Etant donné le pouvoir adsorbant de tout gel poreux vis-à-vis de la vapeur d'eau, il est nécessaire de maintenir ces solides dans une enceinte conçue à cet usage et utilisée au laboratoire par nos prédécesseurs (29). Avant toute étude, les gels séjournent au moins trois jours dans cette atmosphère à degré hygrométrique constant.

D - Activation des gels imprégnés

Elle est réalisée "in situ" dans le réacteur catalytique. Les conditions expérimentales varient avec le but recherché. La préparation peut être conduite soit sous vide, soit sous atmosphère gazeuse contrôlée. L'activation des gels imprégnés de formiate de nickel ou de sel de platine conduit finalement au nickel (23) et platine (27) métalliques.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - Détermination de l'activité catalytique

La mesure de l'activité catalytique par une réaction test est réalisée dans un microréacteur catalytique du type à gaz

porteur (30-31). Afin d'éviter les phénomènes de transfert de chaleur et de masse, les conditions très restrictives dans lesquelles doivent être faites les mesures d'activité catalytique nous ont conduit à utiliser la chromatographie en phase gazeuse comme moyen analytique. Nous avons donc couplé microréacteur et détecteur de chromatographie.

1°) Appareillage

La figure 1 constitue un schéma de principe.

Une bouteille de gaz comprimé alimente d'une part le circuit chromatographique, d'autre part, le circuit réactionnel. Sur ce dernier, le gaz, par barbotage dans des saturateurs contenant le réactif, entraîne le propanol-2 au réacteur placé dans un four régulé, puis l'alcool non transformé et les produits de la réaction. Le débit de sortie est contrôlé à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon. L'analyse de la phase gazeuse est faite en queue de réaction (32) par injection d'un échantillon dans deux ensembles de détection. L'un est destiné à l'analyse des hydrocarbures (C_3H_6 , C_3H_8), l'autre à celle des composés polaires ($CH_3 - CHOH - CH_3$, CH_3COCH_3 , H_2O) dont les temps de rétention seraient beaucoup trop grands pour la première colonne.

- La bouteille de gaz comprimé

(H_2 ou He qualités U et R de l'Air Liquide) est munie d'un manodétendeur à double détente. Le débit de gaz dans chacun des circuits qu'elle alimente est réglé, soit par des pertes de charge fixes pour les circuits chromatographiques (V_2 , V_3), soit par un pointeau de réglage (V_1 constitué par une vanne Edward de type LB 2A) pour le circuit réactionnel.

- Le système de saturation

permet l'obtention d'une pression partielle constante d'alcool isopropylique. Il est composé d'un subsaturateur S_1 et d'un condenseur S_2 disposés en série. Leurs températures T_1 et T_2 sont maintenues constantes grâce à l'emploi de deux microthermostats (type ROTAX) régulant la température du bain d'eau dans lequel ils sont immergés. Les températures T_1 et T_2 sont choisies de manière telle que la pression partielle d'alcool correspondant à T_1 soit quatre fois égale environ à celle correspondant à T_2 . Ces valeurs sont déterminées grâce à la droite obtenue en portant (33) :

$$\text{Log (Tension de vapeur)} = f (1/T) \quad (\text{Tableau I})$$

TABLEAU I

Pmm	1	10	40	100
Log p	0	2,302	3,689	4,605
T°C	-26,1	2,4	23,8	39,5
T°K	247,05	275,55	296,95	312,65
$10^3 T^{-1}$	4,048	3,629	3,367	3,198

Dans ces conditions, la saturation est satisfaisante pour des débits de gaz porteur variant de 1,6 à 15 l/h. La figure 2 montre la constance de la valeur de la hauteur du pic d'alcool introduit avec le débit.

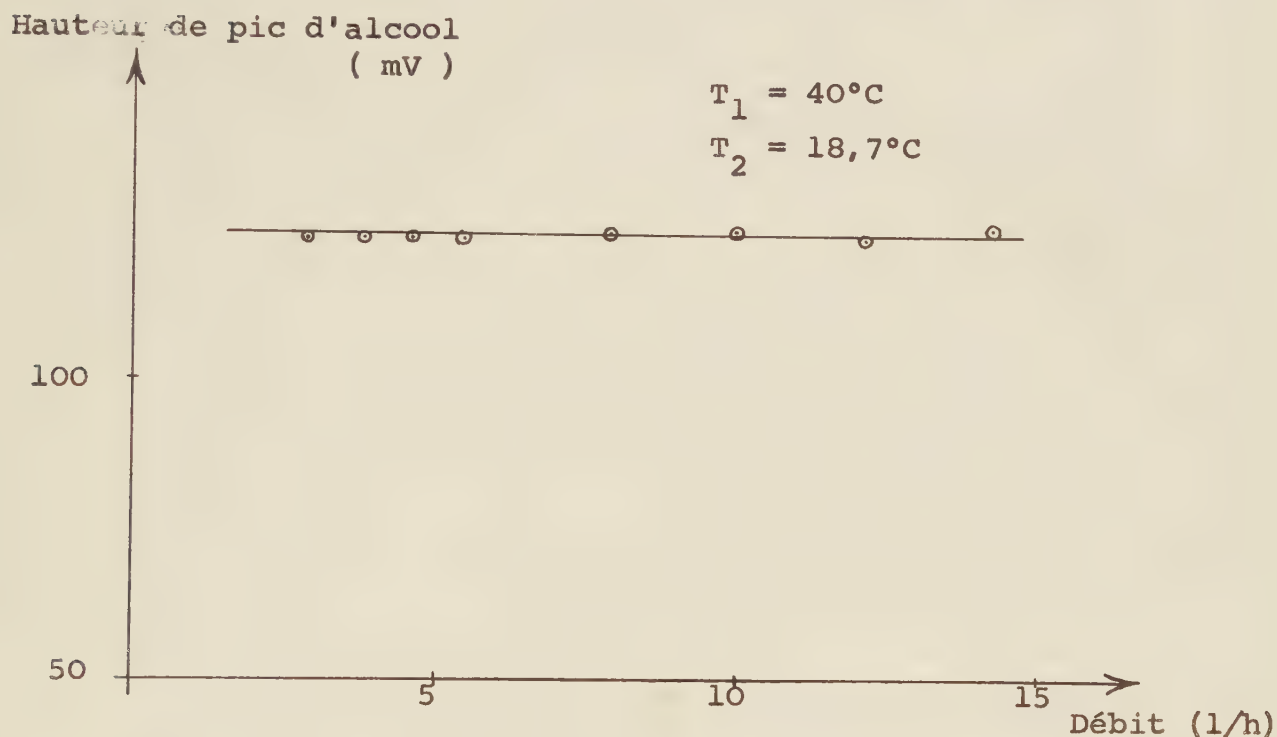


Figure 2 - Reproductibilité de l'injection.

- Le micro réacteur en pyrex

est logé à l'intérieur d'un four A.D.A.M.E.L. type M 5 réglé à 1° près par un dispositif électronique (Sensilab Brion Leroux) dans l'intervalle $180^{\circ}\text{C} - 480^{\circ}\text{C}$. Il comporte (figure 3) une canalisation d'arrivée du gaz porteur chargé de réactif au contact du catalyseur et une canalisation d'écoulement du débit gazeux. Le solide (30 mg environ) est disposé en couche mince sur une spatule amovible de 2×1 cm située horizontalement au milieu du four. Ce dispositif déjà utilisé au laboratoire (34) a donné entière satisfaction. Un thermocouple formé de fils de chromel et

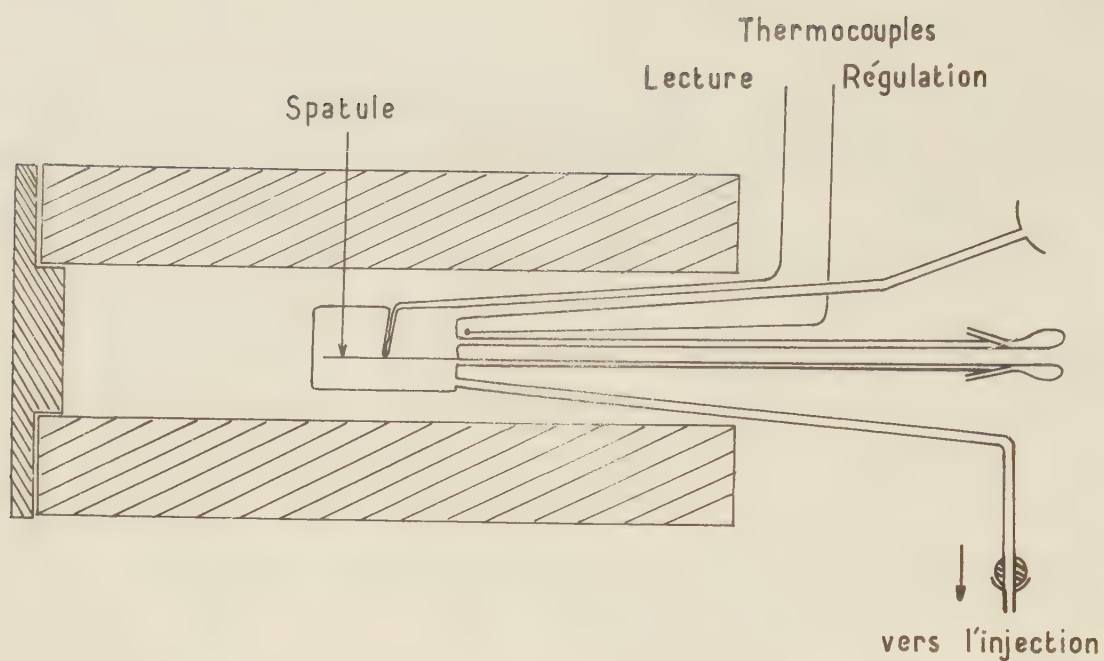


Figure 3 - Ensemble Four - Microréacteur.

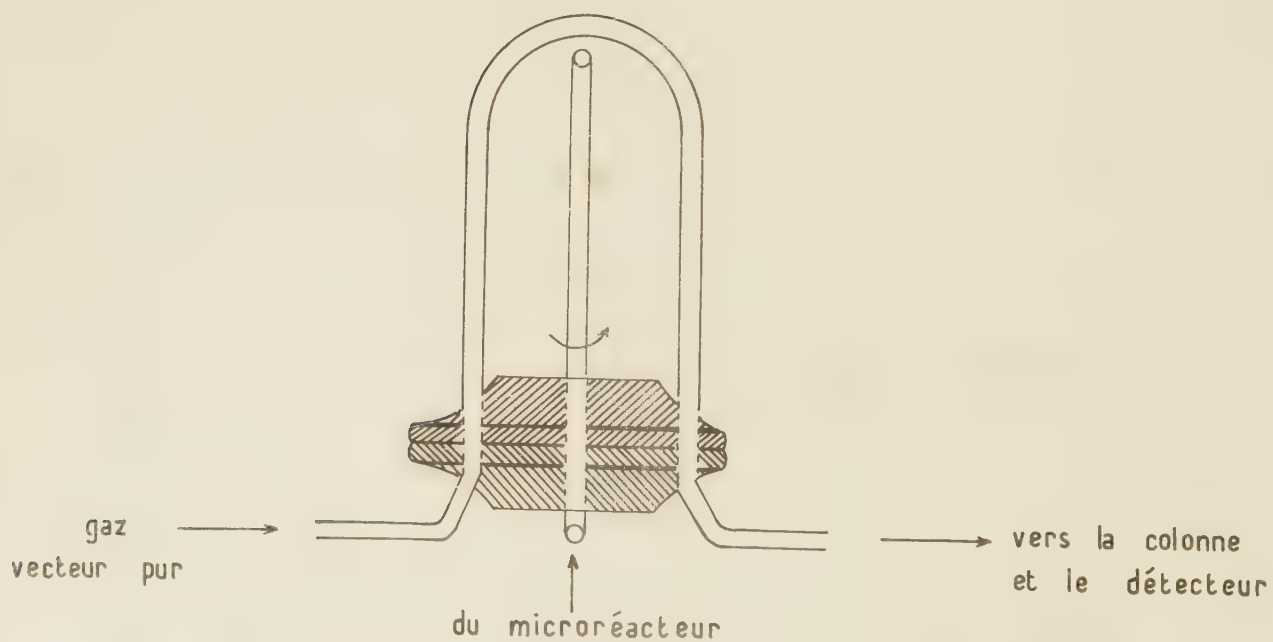


Figure 4 - Dispositif d'injection.

d'alumel glissé dans un doigt de gant permet le repérage de la température. Un second thermocouple de même nature constitue l'élément sensible pour le dispositif électronique. Un jeu de rodages sphériques assure un démontage rapide de l'ensemble et facilite ainsi les opérations de nettoyage.

- Le système d'injection

permet le prélèvement d'un échantillon de la phase gazeuse en aval du réacteur aux fins d'analyse. Il est constitué (figure 4) de deux platines de robinets plats "Vestale" à quatre voies. L'une, en position fixe, reçoit selon un diamètre le flux gazeux provenant du réacteur et selon un autre, perpendiculaire au précédent, le gaz chromatographique.

L'autre, mobile, dont les entrées et sorties opposées sont reliées pour former deux boucles, permet l'injection par rotation d'un quart de tour.

Le volume des deux boucles est déterminé par étalonnage au mercure.

- L'analyse du gaz est faite en deux étapes :

- Analyse des hydrocarbures : C_3H_6 , C_3H_8 .

des produits polaires : $CH_3CHOHCH_3$, CH_3COCH_3 , H_2O .

La première est réalisée avec un ensemble D_1 , composé d'une colonne en cuivre (longueur 5 m , diamètre 4 mm) rempli de Cérite C 22 (30-60 mesh) de Johns Manville imprégnée d'éthyl carbitol à 20 % en poids associée à une cellule de conductibilité thermique à thermistances mise au point par de MOURGUES et ROCHINA (35). La colonne et le catharomètre sont utilisés à température ambiante, leur calorifugeage tendant à éliminer les variations

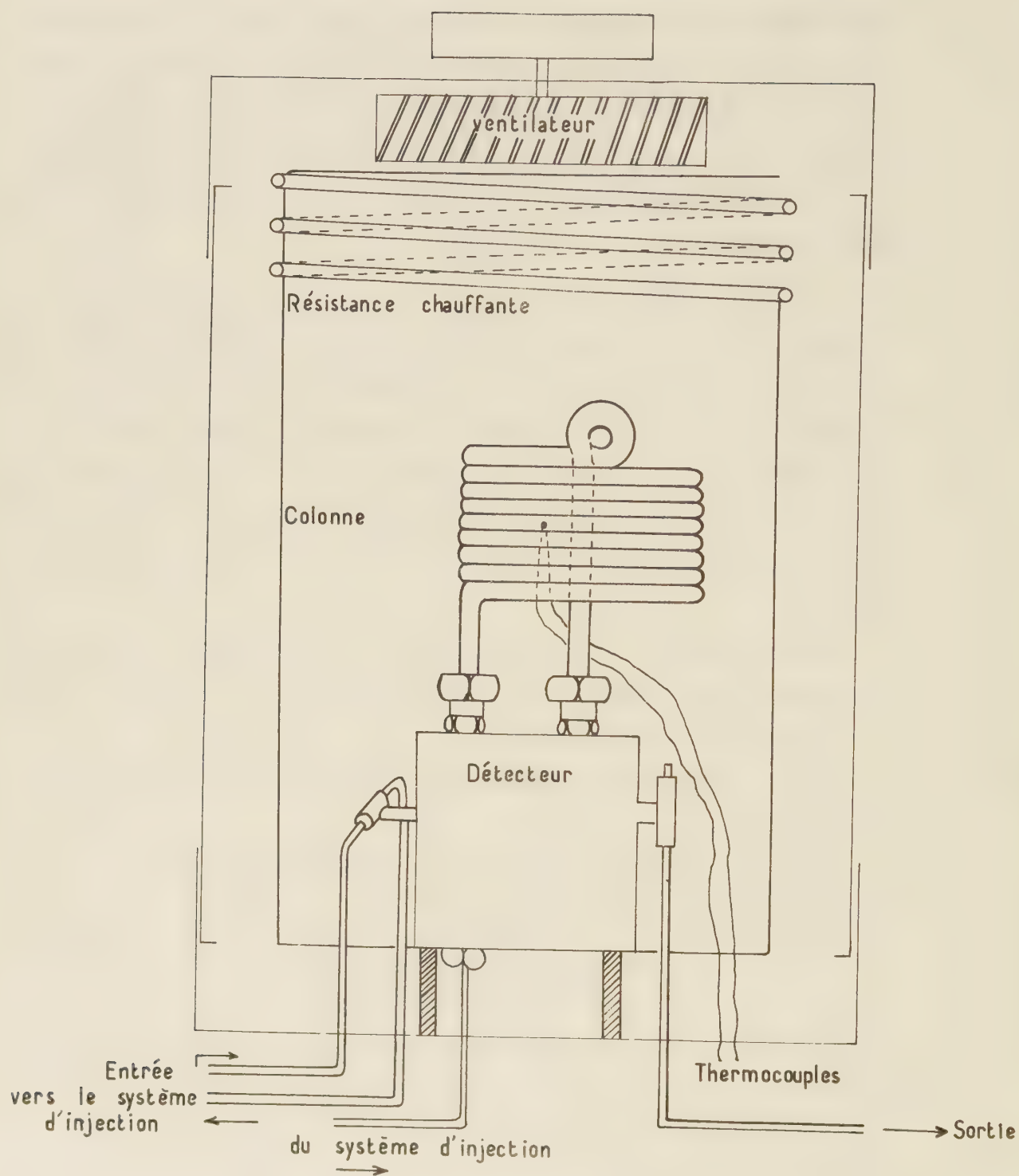


Figure 5 - Schéma de l'étuve.

accidentelles de température (courants de convection). L'analyse de l'ensemble des constituants $\text{CH}_3\text{-CHOHCH}_3$, CH_3COCH_3 , H_2O et globalement C_3H_6 et C_3H_8 , est faite à l'aide d'un ensemble D_2 (figure 5). La colonne (longueur 1 m, diamètre 4 mm), en cuivre est remplie de CHROMOSORB W HMDS (60-80 mesh) de Johns Manville imprégné à 15 % en poids de CARBOWAX 20 M. Le détecteur est une cellule PERKIN ELMER à filaments. Colonne et détecteur sont logés dans une étuve dont la température est maintenue constante à $\pm 1^\circ\text{C}$ (82°C).

Dans les deux cas, l'imprégnation du support des colonnes par la phase stationnaire est réalisée suivant les règles énoncées par KEULEMANS et ADLARD (36-37). L'enregistrement traduit le déséquilibre du pont de WHEATSTONE dont les branches sont constituées par les thermistances ou les filaments appartenant au circuit référence ou détection des deux cellules de conductibilité.

Les chromatogrammes ainsi obtenus pour un débit de gaz vecteur de 2 l/h sont représentés par la figure 6.

Sur D_1 , propène et propane ayant été détectés, il apparaît une dérive constante de la ligne de base due à la désorption lente des produits polaires.

Avec D_2 , les quantités d'acétone formée sont toujours faibles vis-à-vis des quantités de propane propène et d'eau formées et de celle d'alcool isopropylique non transformé. C'est pourquoi, l'enregistrement du signal est réalisé à forte et faible sensibilité sur deux appareils montés en parallèle.

- Des appareils de production et de mesure de vide (Jauge McLeod) peuvent par un jeu de robinets (r_1 , r_2) être mis en communication avec le microréacteur.

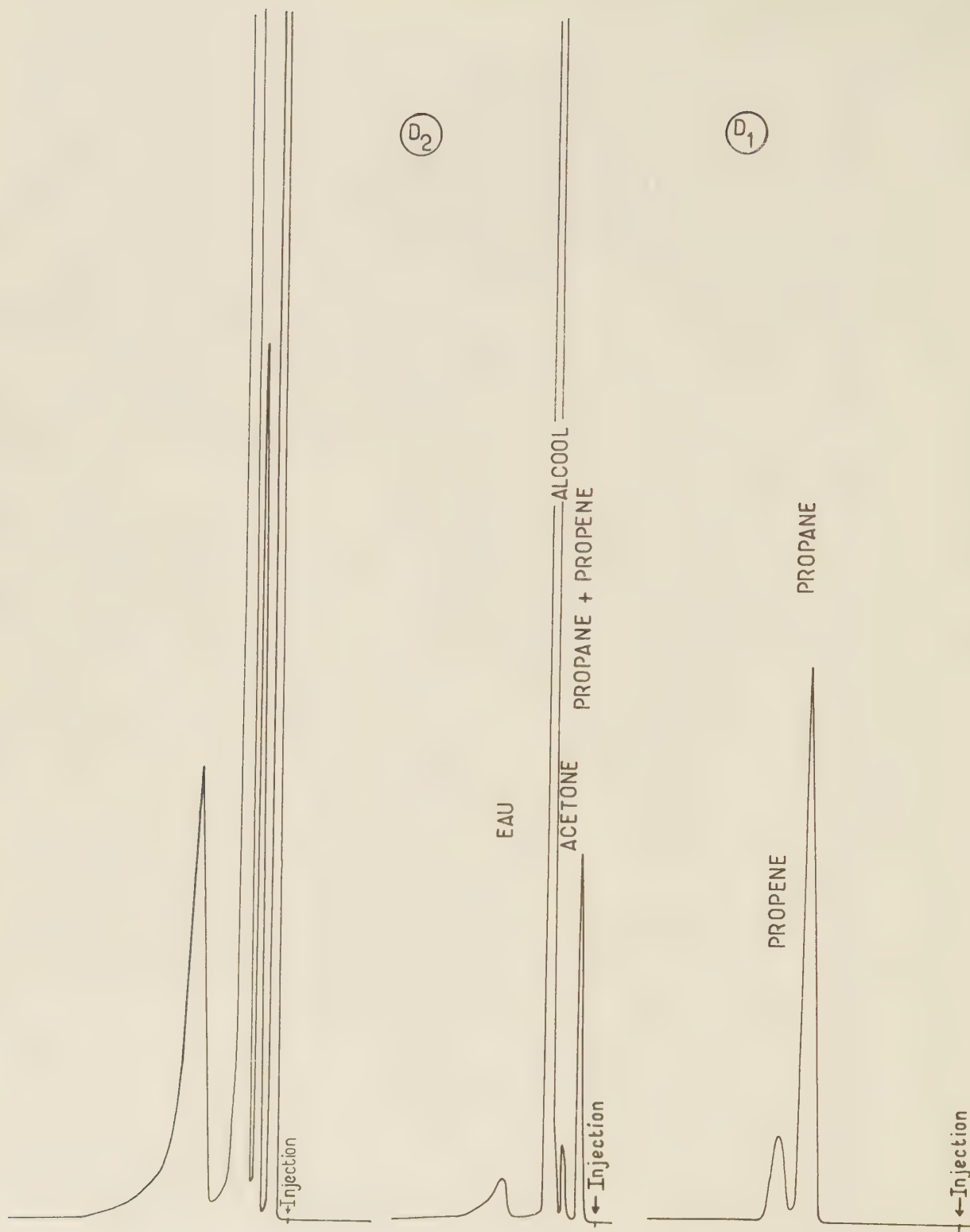


Figure 6 - Chromatogrammes obtenus.

2°) Protocole expérimental

- Préparation du catalyseur :

Suivant le mode de décomposition du gel imprégné de formiate de nickel, choisi (sous vide ou sous atmosphère gazeuse contrôlée), l'appareil est mis en communication avec le vide ou soumis à une purge pendant deux heures. Puis, le chauffage du four est contrôlé de manière que l'accroissement de température soit suffisamment lent pour éviter la projection hors de la spatule du catalyseur lors de la libération des gaz provenant de la décomposition.

- Test catalytique :

Le four est porté à la température choisie pour la réaction et le réactif introduit. L'injection est réalisée d'abord par I_2 , un instant après I_1 . La stabilité de la saturation est vérifiée de temps en temps par l'utilisation de I_3 et le débit est mesuré en aval de l'installation.

B - Détermination des acidités protoniques (de Bronsted)

La méthode utilisée ici a été mise au point par de MOURGUES (38) d'après des travaux de MAEHL (39) ; elle consiste à échanger les protons du solide par des cations NH_4^+ en milieu aqueux. L'acidité est ensuite dosée potentiométriquement.

C - Mesures magnétiques

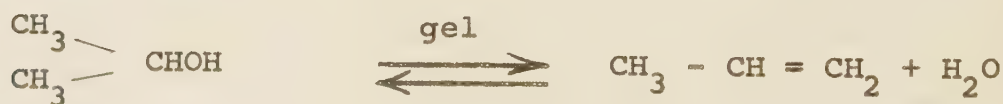
Elles ont apporté leur contribution dans l'étude de l'évolution des masses catalytiques étudiées.

La technique utilisée est inspirée de la méthode dite "de Faraday" amplement décrite par SILVENT (40).

D - Etalonnages

Il est possible de suivre l'avancement d'une réaction soit par l'apparition des produits, soit par la disparition du réactif. Lorsqu'une réaction se développe suivant une seule direction, ces deux méthodes sont également valables. Cependant, aux faibles taux de transformation, l'imprécision des mesures faites sur la quantité de réactif introduite et celle n'ayant pas réagi, peut être importante et il est préférable de se fonder sur les résultats du dosage du ou des produits de la réaction.

Dans la présente étude, seuls les dosages du propène formé par déshydratation et de l'acétone résultant de la déshydrogénation permettent de suivre l'avancement de chacune des deux réactions simultanées. C'est pourquoi des relations liant les données expérimentales : quantités de produit apparu et d'alcool disparu ont été établies d'après la méthode dite "du moindre carré" (41). Elles concernent les deux réactions stoechiométriques qui se trouvent vérifiées dans les conditions de travail :



CHAPITRE II

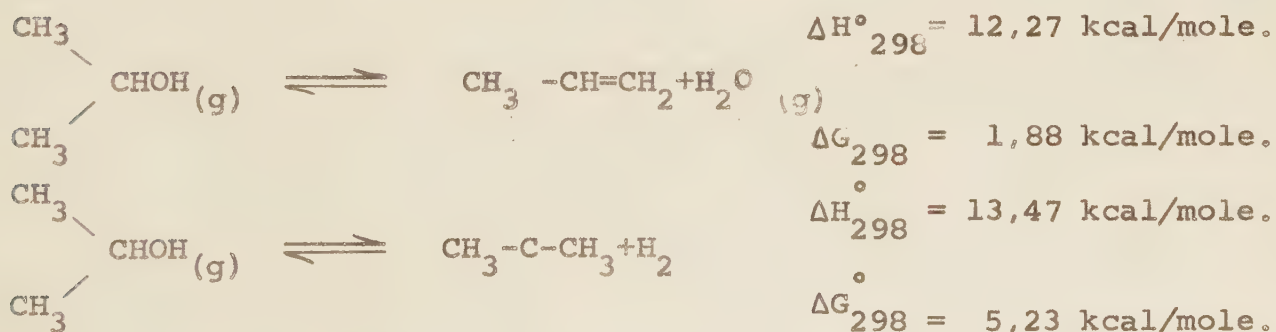
ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DE DESHYDRATATION ET

DE DESHYDROGENATION

Avant d'aborder l'étude cinétique, il est bon de calculer, grâce à la thermodynamique, les fractions de réactif transformées à l'équilibre, dans les conditions expérimentales de températures (T comprise entre 160 et 220° C) et de pression initiale d'alcool ($8 < p < 42$ mm Hg).

Les données thermodynamiques concernant les différentes réactions de formation de l'alcool isopropylique de l'eau, du propène et de l'acétone, à l'état gazeux sont réunies dans le tableau II.

Ces valeurs permettent le calcul des variations d'enthalpie et d'énergie libre à 25° C pour les réactions :



Elles permettent également le calcul de K à une température donnée. (Tableaux III et IV).

TABLEAU II

DONNES THERMODYNAMIQUES CONCERNANT LES REACTIONS DE FORMATION

T °C	T °K	ALCOOL ISOPROPYLIQUE (42)		EAU (43)	
		ΔH_T°	ΔG_T°	ΔH_T°	ΔG_T°
25	298	-65,19	-41,53	-57,80	-54,64
27	300		-41,38		-54,61
127	400		-33,20		-53,52
227	500		-24,70		-52,36

T °C	T °K	PROPENE (43)		ACETONE (44)	
		ΔH_T°	ΔG_T°	ΔH_T°	ΔG_T°
25	298	-4,88	-14,99	-51,72	-36,30
27	300		-15,05		-36,20
127	400		-18,61		-30,84
227	500		-22,45		-25,20

TABLEAU III

EQUILIBRE DE DESHYDRATATION DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

$T^{\circ} C$	$T^{\circ} K$	G_T°	$\log K_1$	K_1
164	437	-3,00	1,50218	31,78
177	450	-3,46	1,68247	48,13
277	500	-5,21	2,2799	190,5

TABLEAU IV

EQUILIBRE DE DESHYDROGENATION DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

$T^{\circ} C$	$T^{\circ} K$	G_T°	$\log K_2$	K_2
164	437	+1,30	-0,65095	0,223
177	450	+0,94	-0,45709	0,349
227	500	-0,50	0,2188	1,655

Ces valeurs de K_1 et K_2 permettent le calcul des fractions molaires x et y d'alcool converti à l'équilibre respectivement en déshydratation et en déshydrogénation.

Les états initiaux et finaux des systèmes sont définis ci-après :

Déshydratation de l'alcool

	Stade initial	Stade final
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	1	1-x
H_2	n	n
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	0	x
H_2O	0	x

Déshydrogénation de l'alcool

	Stade initial	Stade Final
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	1	1-y
H_2	n	n+y
CH_3COCH_3	0	y

P désignant la pression totale, égale à 1 atmosphère, les équilibres de déshydratation et de déshydrogénation sont régis par les relations :

$$K_1 = \frac{Px^2}{(1-x)(1+x+n)} \quad K_2 = \frac{y(n+y)P}{(1-y)(1+y+n)}$$

Les valeurs de x et de y calculés pour T égale à 164, 177, 227°C, et n égal à 94 et 17,1 (pression partielle initiale d'alcool égale à 8 et 42 mm Hg) sont réunies dans le tableau V.

Les expériences visant à déterminer la cinétique des réactions seront conduites de façon à avoir accès à la valeur de la vitesse initiale par le tracé des diagrammes $F = f(1/D)$.

F fraction d'alcool converti

D débit de réactif introduit

Il est donc possible, même dans le cas thermodynamiquement le plus défavorable (% alcool converti à l'équilibre = 18), de déterminer des points appartenant à ces courbes d'une manière valable.

TABLEAU V

FRACTIONS D'ALCOOL CONVERTI à L'EQUILIBRE

T ° C	T ° K	En déshydratation		En déshydrogenation	
		n = 94	n = 17,1	n = 94	n = 17,1
164	437	voisine de 1		0,18	0,19
177	450	"		0,26	0,27
227	500	"		0,62	0,62

I - PRINCIPE

La technique expérimentale utilisée permet de faire varier aisément la concentration initiale du réactif qui est uniquement fonction de la tension de vapeur du propanol-2 à la température de saturation considérée, et demeure constante quel que soit le débit du gaz porteur. D'autre part, le temps de contact est modifiable par variation du débit du gaz porteur ou du volume du catalyseur.

Les grandeurs cinétiques peuvent donc être déterminées avantageusement par la méthode différentielle de VAN'T HOFF appliquée aux valeurs de la vitesse initiale (45).

Les vitesses respectives instantanées des réactions de déshydratation et de déshydrogénation peuvent être définies par les relations :

$$v_1 = k_1 (\text{Alcool})^{n_1} \quad , \quad v_2 = k_2 (\text{Alcool})^{n_2}$$

Ces relations demeurent valables au temps $t = 0$ pour lequel la concentration en alcool est c_0 .

DETERMINATION de la VITESSE INITIALE

Deshydratation de $\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{CHOH} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{CH}_3 & & \end{matrix}$

Pression de réactif 42 mm

Températures de réaction 165°
180°
220°

Poids de silice alumine 19.6 mg

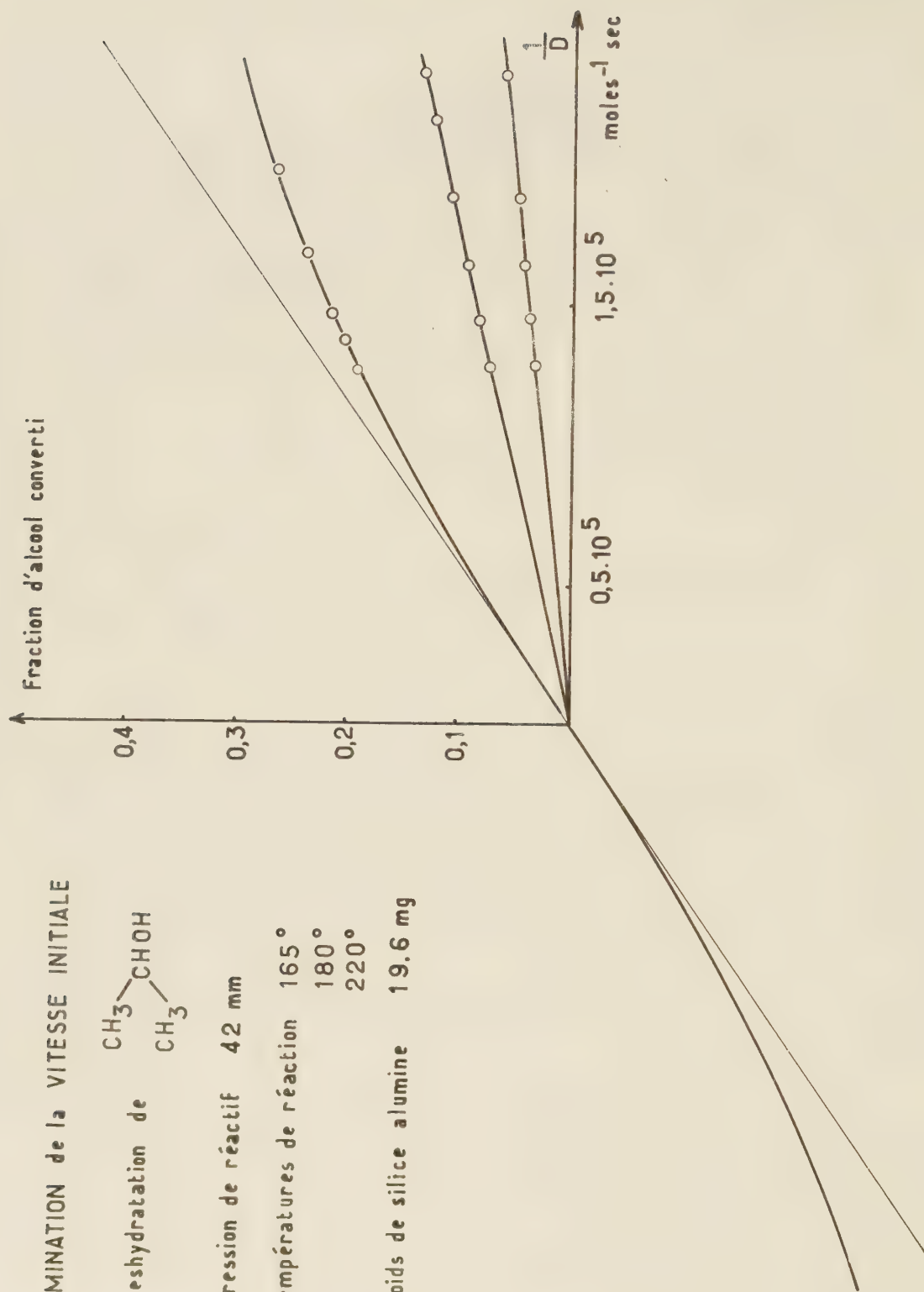


Figure 7

DETERMINATION de la VITESSE INITIALE



Pression de réactif 42,1 mm

Températures de réaction 164°

180°

220°

Poids de $(\text{HCOO})_2 \text{Ni}$, 2 H₂O 31,8 mg

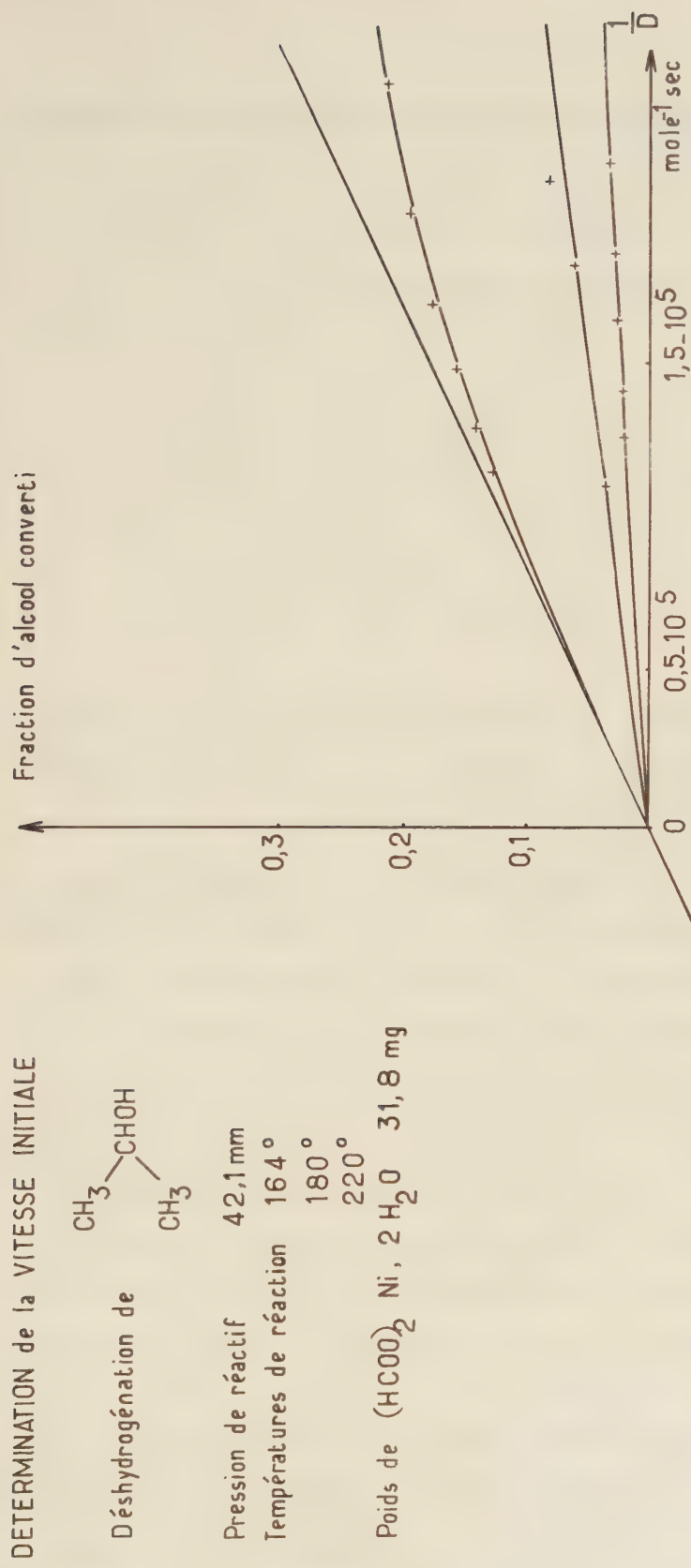


Figure 8

Les relations considérées sous leur forme logarithmique s'écrivent :

$$\log (v_o)_1 = n_1 \log c_o + \log k_1$$

$$\log (v_o)_2 = n_2 \log c_o + \log k_2$$

le diagramme obtenu portant

$$\log v_o = f(\log c_o)$$

fournit la valeur de l'ordre et de la vitesse spécifique.

II - MODE OPERATOIRE

Il consiste à étudier, à température constante, la vitesse de réaction en fonction du débit d'un mélange de composition fixe (gaz porteur, propanol-2). Cette vitesse de réaction est exprimée en moles d'alcool transformées en propène ou en acétone par seconde et par gramme de silice alumine ou de nickel ex-formiate. La détermination de la vitesse initiale est faite par extrapolation des résultats expérimentaux en traçant les courbes représentant la fraction d'alcool converti en fonction de l'inverse du débit de réactif (fig. 7, fig. 8) ; le débit du réactif, fonction du débit du gaz porteur et de la température de saturation, peut être aisément calculé. La fraction d'alcool converti pour un poids donné de catalyseur est calculée grâce à l'étalonnage liant la fraction d'alcool disparu à celle de produit apparu.

Il faut remarquer que dans certains cas, la courbe expérimentale est pratiquement confondue avec sa tangente à l'origine. Cela met en évidence l'absence d'effets cinétiques des produits de la réaction. Cette situation se produit lorsque le taux de conversion est suffisamment faible. Dans le cas où il n'est pas possible d'atteindre cette portion linéaire de courbe (limitation

du débit), une meilleure approximation du tracé de la tangente est réalisée en construisant la courbe symétrique de la courbe expérimentale par rapport à l'origine. Dans ces conditions, la perte à l'origine des courbes fournit directement la valeur de la vitesse initiale à l'instant zéro.

d	le débit de gaz vecteur mesuré	exprimé	en l/h
D	le débit réactif calculé	"	" mole sec. ⁻¹
p	la pression partielle de réactif	"	" mm de mercure
F	la fraction d'alcool converti		
m	le poids de catalyseur	"	" mg

La vitesse de réaction est définie par le rapport :

$$\frac{\text{Nombre de moles transformées}}{\text{Unité de temps}}$$

La perte de la tangente est égale à

$$\alpha = \frac{\frac{F}{1}}{D}$$

et représente :

$$\text{Fraction d'alcool converti } \alpha \times \frac{\text{Nombre de moles d'alcool introduites}}{\text{seconde}}$$

Ces deux rapports sont donc identiques.

Finalement, v_0 étant le nombre de moles d'alcool transformées au temps zéro par seconde et par gramme de catalyseur

$$v_0 = \frac{1000 \alpha}{m}$$

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ils sont obtenus dans les conditions expérimentales suivantes :

Le gaz porteur de réactif est l'hydrogène. En effet, si en présence d'un gaz inerte, la réaction de déshydratation présente les mêmes caractéristiques, la réaction de déshydrogénation ne se produit plus. Le volume de gaz injecté aux fins d'analyse est de $550 \mu\text{l}$. Les expériences ont été réalisées avec quatre concentrations initiales (dans les rapports de 1 à 5) et trois températures de réaction différentes.

Dans ces conditions, le vieillissement du catalyseur est négligeable et les seuls produits détectés sont le propène, l'eau et l'acétone.

Les résultats sont relatifs :

- au nickel ex formiate préparé par décomposition thermique sous vide à 182° pendant 14 heures.
- au "Ketjen" pré-traité dans les mêmes conditions.

Le tableau VI concerne la réaction de déshydratation,

Le tableau VII concerne celle de déshydrogénation.

Ils donnent la valeur de la vitesse initiale correspondant à chaque pression initiale et température ($\text{mole sec}^{-1} \text{ g}^{-1} \times 10^7$) et la valeur de son logarithme ($\log v_0 + 7$).

TABLEAU VI

REACTION DE DESHYDRATATION DE L'ALCOOL

Valeur de la vitesse initiale v_0 (mole sec.⁻¹ g⁻¹ x10⁷)
et de son logarithme (log v_0 + 7)

Pression de réactif mm de mercure	T {		
	(°C) :		
	(°K) :	165	180
		438	453
		220	493
8,4		127	177
		303	
22,2		2,10	2,25
		2,48	
29,4		130	253
		612	
42,1		2,11	2,40
		2,79	
		132	272
		708	
		2,12	2,43
		2,85	
		128	280
		867	
		2,11	2,45
		2,84	

TABLEAU VII

REACTION DE DESHYDROGENATION DE L'ALCOOL

Valeur de la vitesse initiale v_0 (mole $\text{sec}^{-1} \text{g}^{-1} \times 10^7$)
et de son logarithme ($\log v_0 + 7$)

Pression de réactif mm de mercure	T	$\left\{ \begin{array}{l} (^\circ\text{C}) : \\ (^\circ\text{K}) : \end{array} \right.$		
		164	180	220
8,4		437	453	493
22,2		181	265	497
		2,26	2,42	2,70
29,4		214	326	719
		2,33	2,51	2,86
42,1		167	375	941
		2,22	2,57	2,97
42,1		176	356	1161
		2,24	2,55	3,06

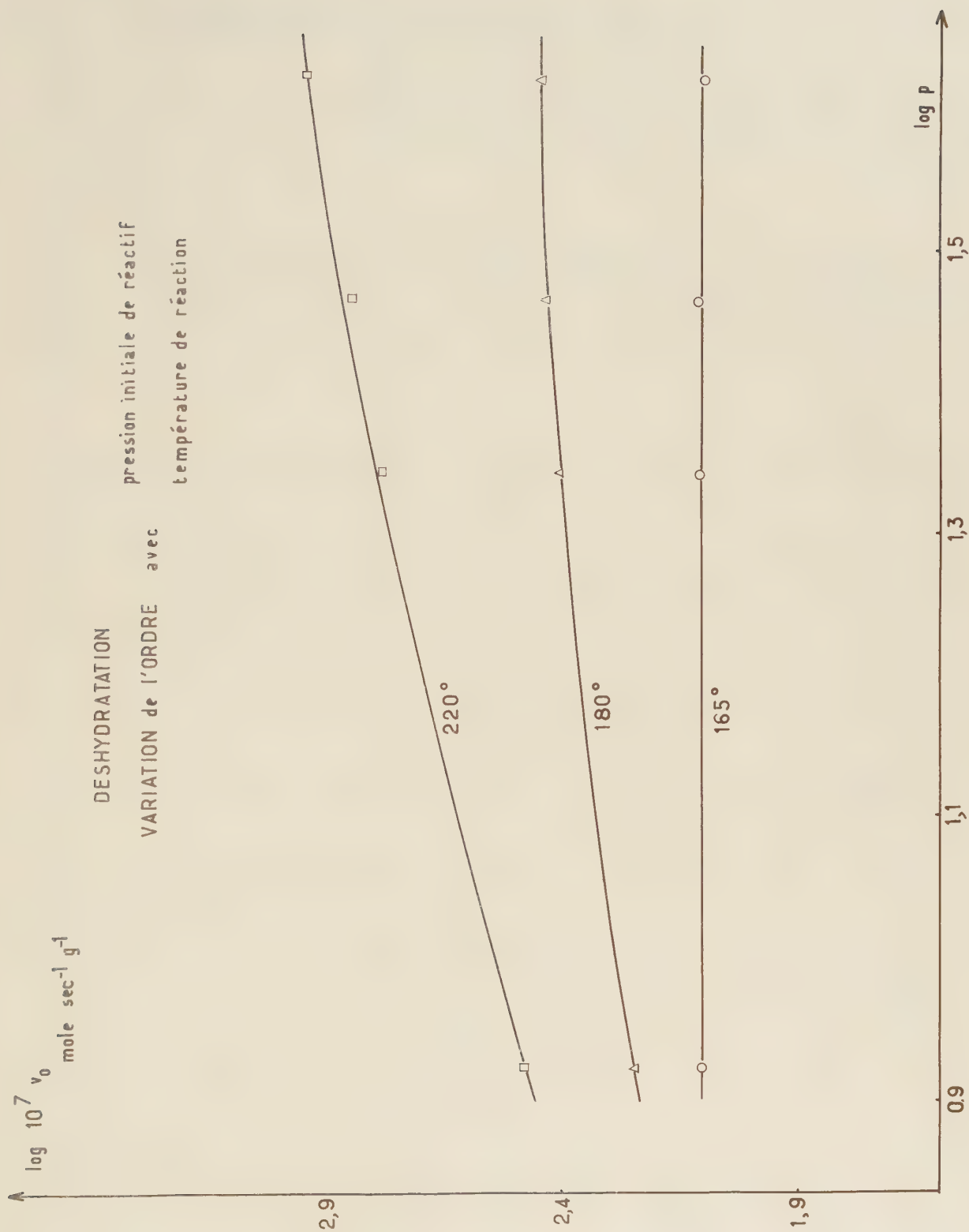


Figure 9

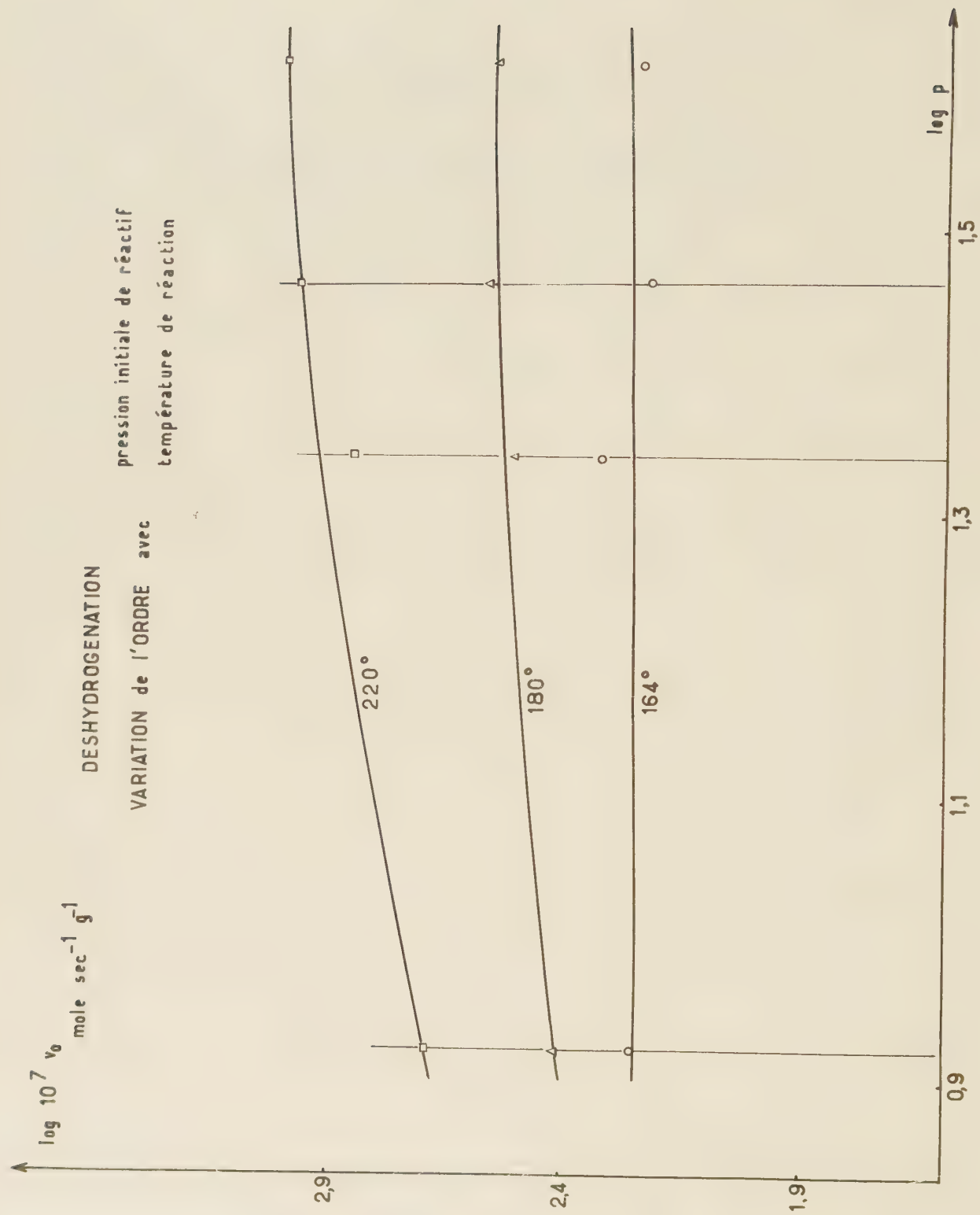


Figure 10

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS CINETIQUES

Les vitesses initiales de réaction sont affectées par les variations de la pression initiale du réactif et par la température de la réaction.

A - Variations avec la pression initiale

Elles permettent l'approche de la valeur de l'exposant n de la loi de vitesse par le tracé de la transformée logarithmique de l'équation

$$v_0 = k p_0^n$$

Les valeurs extraites des tableaux VI et VII ont permis le tracé de ces transformées pour les réactions de déshydratation (fig. 9) et de déshydrogénation (fig. 10) de l'alcool isopropylique.

Ces courbes présentent la même allure et montrent que :

- n possède une valeur comprise entre 0 et 1
- à pression constante, n est fonction croissante de la température,
- à température constante, n est fonction décroissante de la pression initiale.

Ces différentes valeurs de n constituent les tableaux VIII et IX .

ORDRE DE LA VITESSE DE DESHYDRATATION

TABLEAU VIII

$\begin{matrix} T^{\circ} C \\ P_{mm\ Hg} \end{matrix}$	165	180	220
10	0	0,55	0,82
20	"	0,30	0,66
30	"	0,17	0,50
40	"	voisin de 0	0,38

ORDRE DE LA VITESSE DE DESHYDROGENATION

TABLEAU IX

$\begin{matrix} T^{\circ} \\ P \\ \text{mm Hg} \end{matrix}$	164	180	220
10	0	0,4	0,66
20	0	0,3	0,50
30	0	0,1	0,30
40	0	0	0,1

Les valeurs de n tendent donc vers zéro avec les basses températures et les pressions initiales importantes.

Ces données expérimentales peuvent être interprétées par la théorie de LANGMUIR et HINSHELWOOD (46), selon laquelle la réaction a lieu entre espèces adsorbées. L'adsorption cesse après la formation d'une couche unimoléculaire et la vitesse de réaction est proportionnelle au taux θ de recouvrement de la surface active. N'ayant pas accès directement par l'expérience à cette dernière grandeur, l'expression de la vitesse initiale en fonction de la pression P_A dans la phase gazeuse devient suivant LANGMUIR :

$$v_0 = k \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A}$$

Puisque l'on considère les vitesses initiales, il n'y a pas lieu de faire intervenir les coefficients d'adsorption des produits de la réaction, leurs pressions partielles étant nulles à l'instant zéro.

Lorsque l'alcool isopropylique se trouve dans la phase gazeuse sous une pression partielle faible, l'expression de la vitesse initiale est simplifiée ($\lambda_A P_A$ négligeable devant 1) et devient :

$$v_0 = k \lambda_A P_A$$

La vitesse est proportionnelle à la pression d'alcool. La réaction est d'ordre 1. Si, au contraire, l'alcool se trouve sous forte pression, la vitesse est réduite à :

$$v_0 = k$$

Elle devient alors indépendante de la pression d'alcool. La réaction est d'ordre zéro.

Dans un domaine de pressions intermédiaires, l'ordre prend donc des valeurs comprises entre 0 et 1. Ce domaine se déplace d'ailleurs quand s'élève la température, qui non seulement modifie la vitesse des processus d'adsorption et de désorption, mais influe défavorablement sur l'équilibre. Si l'on désigne par q la chaleur dégagée par l'adsorption d'une mole d'alcool, on sait en effet que le coefficient λ varie avec la température absolue T comme $\exp. (q/RT)$. L'équilibre caractérisé par l'égalité des vitesses d'adsorption et de désorption permet d'exprimer λ en fonction du taux θ de recouvrement de la surface :

$$\lambda = \theta / p(1-\theta)$$

relation qui montre le dépeuplement de la surface quand la température augmente.

Ces variations de l'ordre avec la pression du réactif et avec la température de réaction sont donc normales et conformes à la théorie.

B - Variations avec la température

L'ordre de la réaction variant avec la température, il est difficile de déterminer la seule influence de la température par l'application de la loi d'ARRHENIUS

$$k = k_0 \exp. (- E / RT)$$

La valeur de l'énergie d'activation vraie de la réaction de surface n'est obtenue que dans le cas de l'ordre zéro, car alors :

$$v = k$$

Dans le cas d'une réaction du premier ordre, la vitesse est exprimée par :

$$v = k \lambda P$$

La constante de vitesse mesurée est donc le produit $k\lambda$ et l'énergie d'activation observée est une énergie apparente définie par :

$$E_A = E - q$$

E_A Energie apparente observée,

E Energie vraie d'activation de la réaction de surface,

q Chaleur d'adsorption du réactif.

Dans l'étude envisagée, la valeur de l'ordre est comprise entre 0 et 1, et la pente de la tangente en un point quelconque des courbes

$$\log v = f (1/T)$$

fournira une valeur d'énergie d'activation comprise entre E et E_A . La valeur la plus approchée par défaut de E est obtenue pour des conditions expérimentales telles que l'ordre soit le plus possible voisin de zéro.

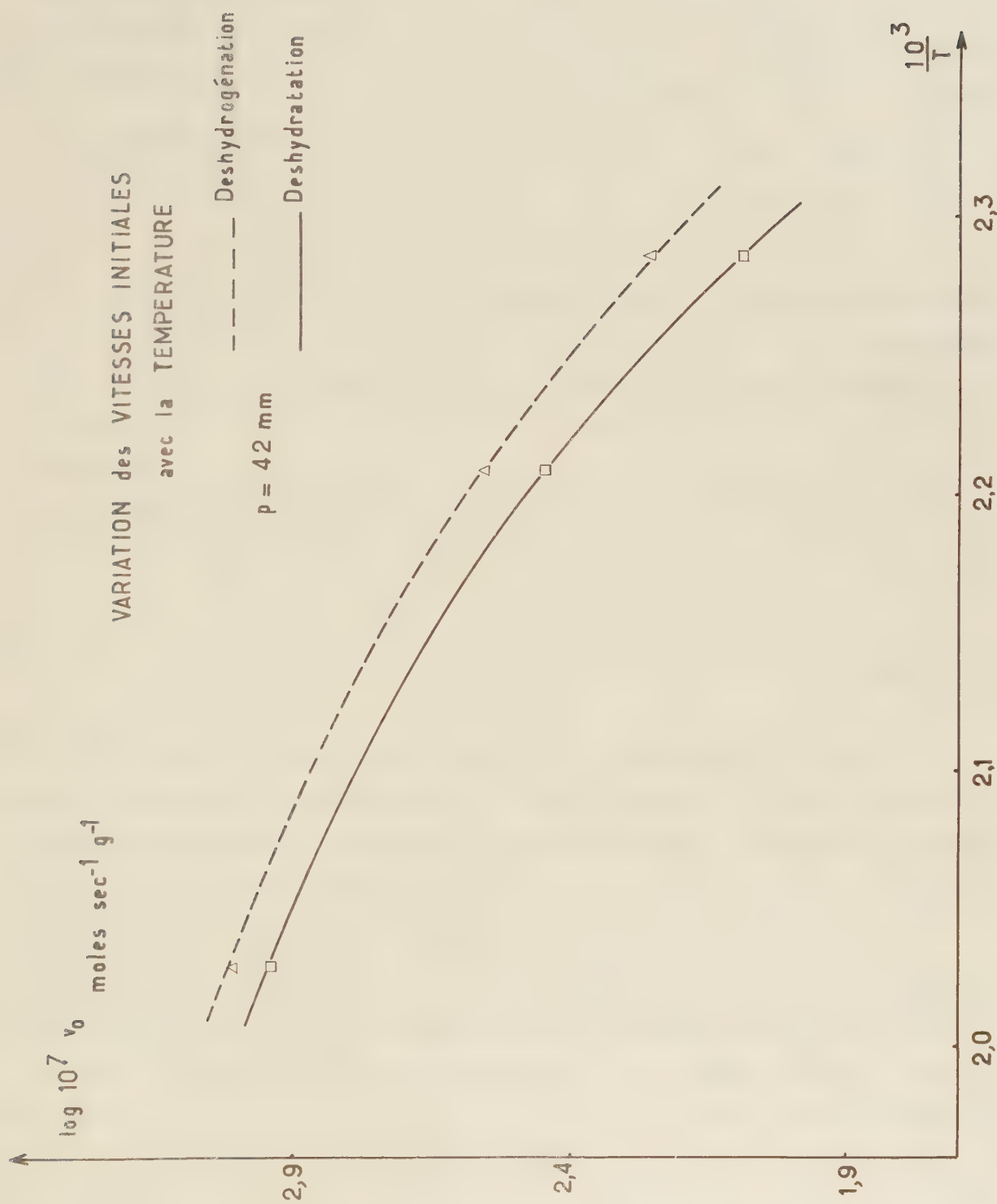


Figure 11

Pour ces raisons, le diagramme d' ARRHENIUS a été tracé au moyen des valeurs des vitesses initiales obtenues pour une pression initiale d'alcool de 42 mm de mercure. Il constitue la figure 11. Pour la température de 165°, les valeurs obtenues sont :

24 kcal / mole	pour la réaction de déshydratation
21 kcal / mole	pour la réaction de déshydrogénation.

La valeur obtenue pour la réaction de déshydrogénation est assez différente de celle obtenue (12,2 kcal) par BRIHTA et ses collaborateurs (16-17) dans la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique au contact de nickel déposé sur alumine mais ces auteurs n'ont pas précisé la valeur de l'ordre dans leurs conditions expérimentales ; or la mesure de l'énergie apparente pour une température de 220°C fournit, d'après les courbes de la figure 11, une valeur voisine de 9 kcal par mole.

CONCLUSION

Cette étude montre, s'il est nécessaire, les difficultés rencontrées dans la mesure des vitesses vraies d'une réaction de surface. Il serait souhaitable de travailler toujours dans des conditions où une telle réaction est d'ordre zéro.

Les nécessités d'une expérimentation précise interdisant l'emploi de pressions élevées d'alcool d'une part, les exigences du détecteur d'autre part, n'ont malheureusement pas permis de rester dans le domaine de concentration et de température où l'ordre nul est satisfait.

Dans le chapitre suivant, nous étudions le comportement vis-à-vis de la même réaction, d'une masse catalytique mixte pour essayer de dégager les éventuelles interactions entre les deux types de centres.

CHAPITRE III

ETUDE DES VARIATIONS DE L'ACTIVITE

DES CATALYSEURS BIFONCTIONNELS DUES A L'INTERACTION

ENTRE LES DEUX TYPES DE SITES

Si l'on considère un catalyseur susceptible d'accélérer à la fois les deux types de réactions, il est possible d'en aborder l'étude sous l'aspect de la catalyse bifonctionnelle. Il est, en effet, intéressant de voir quelles sont les modifications d'activité subies, d'une part, par le nickel, d'autre part, par le gel mixte.

Les données thermodynamiques permettent de calculer les fractions d'alcool converties à l'équilibre en déshydratation et en déshydrogénation lorsque les deux équilibres ont lieu simultanément. Utilisant les mêmes notations qu'au Chapitre II les états initial et final du système sont définis comme suit :

EQUILIBRES SIMULTANES DE DESHYDRATATION ET DE DESHYDROGENATION

	Stade initial	Stade final
$\text{CH}_3 \text{ CHOH CH}_3$	1	$1 - x - y$
H_2	n	$n + y$
$\text{CH}_3 \text{ CHCH}_2$	0	x
H_2O	0	x
$\text{CH}_3 \text{ COCH}_3$	0	y

Ainsi, x et y vérifient les équations :

$$K_1 = \frac{Px^2}{(1-x-y)(1+n+x+y)} ; \quad K_2 = \frac{Py(n+y)}{(1-x-y)(1+n+x+y)}$$

Le calcul de x et y , respectivement, fractions d'alcool converti en déshydratation et déshydrogénation, conduit (pour $T = 227^\circ\text{C}$ et $n = 24,3$) à :

$$x = 0,999 \quad \text{et} \quad y = 0,0004$$

Il faut noter que la valeur de y est approchée par excès, car il n'est pas tenu compte dans le calcul, de l'équilibre effectivement observé :



A la lumière de ces calculs, il semblerait donc difficile d'étudier l'activité déshydrogénante des catalyseurs mixtes, à fortiori de faire une étude comparative des masses catalytiques

$\text{Ni} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}, \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ vis-à-vis de ces réactions

En fait, la mesure des activités est effectuée avec des taux de transformation tels qu'il reste toujours une fraction importante (0,7 à 0,8) d'alcool non converti ; la position des équilibres définie au Chapitre II est donc loin d'être atteinte. La réaction de déshydratation, étant donnée la valeur du temps de contact, n'a pas la possibilité de s'effectuer totalement, laissant ainsi à la réaction de déshydrogénation une fraction d'alcool supérieure à celle qui lui reviendrait à l'équilibre.

Les activités catalytiques sont définies par le nombre de moles d'alcool converties par seconde, soit par déshydratation soit par déshydrogénation dans certaines conditions expérimentales et ramené au gramme de catalyseur. Les activités des catalyseurs varient avec le temps ; c'est pourquoi les grandeurs choisies

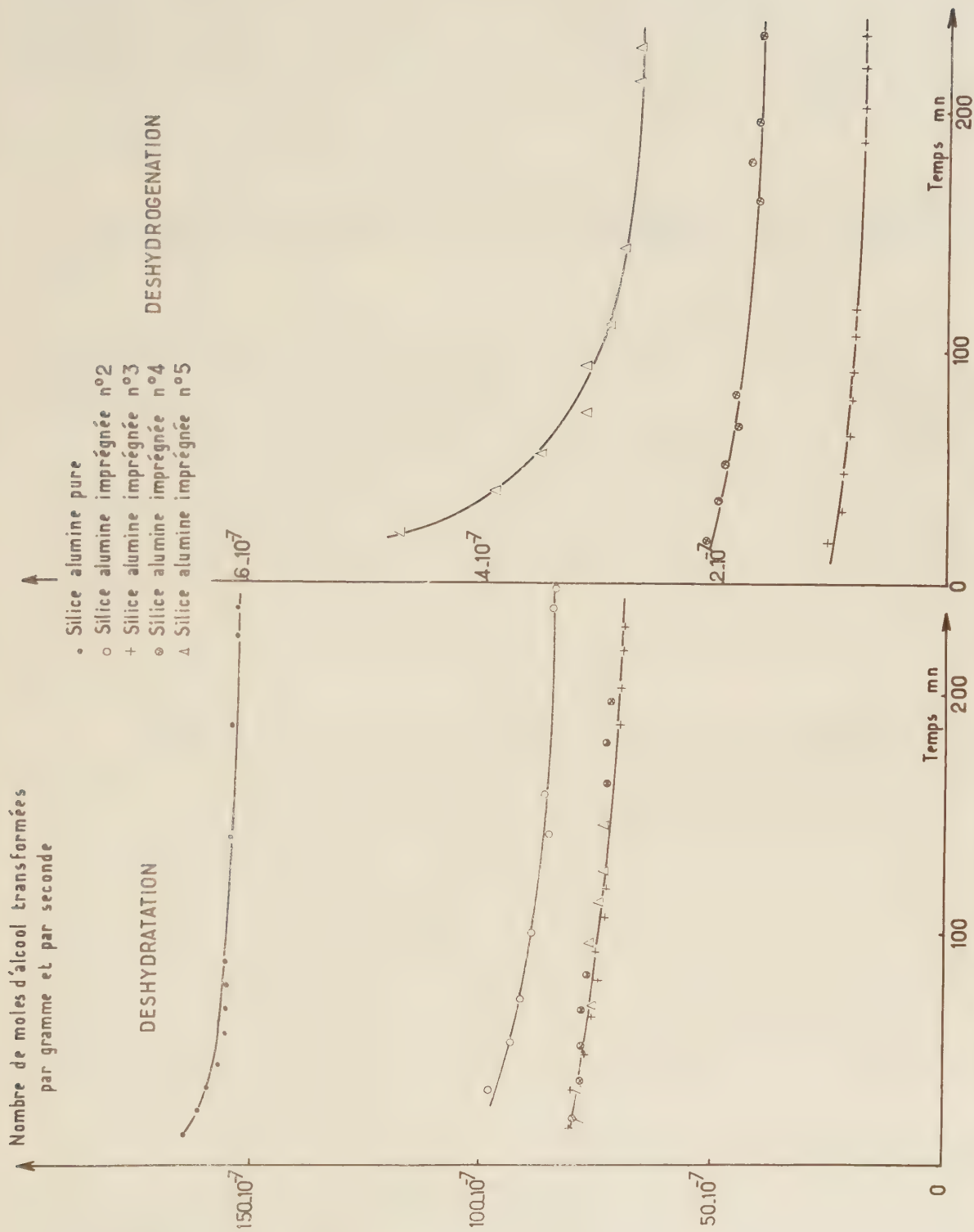
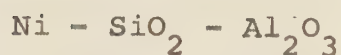


Figure 12 - Variations des activités des catalyseurs 2, 3, 4, 5 avec le temps. Température de réaction
débit de réactif ramené au gramme : $350 \cdot 10^{-7}$ mole s^{-1} .

arbitrairement pour les caractériser sont les activités catalytiques déterminées après un temps $t = 200$ minutes de fonctionnement. Le temps 0 correspond à l'instant où le gaz porteur de réactif est introduit dans le circuit réactionnel.

I - INFLUENCE DU POURCENTAGE DE NICKEL DANS LES CATALYSEURS



Dans les catalyseurs de ce type utilisés au "reforming", le pourcentage de nickel n'excède généralement pas 5 %. Les gels mixtes imprégnés, objet de cette étude, ont une teneur en nickel du même ordre de grandeur. Le dosage du nickel rapporté au poids du solide dans les conditions de son stockage fournit les résultats du tableau X.

TABLEAU X

POURCENTAGE DE NICKEL DES DIFFERENTS CATALYSEURS

Numéro du catalyseur	% en poids
1	2,0
2	2,5
3	3,5
4	5,8
5	7,7

a) Conditions expérimentales

Les activités catalytiques sont déterminées dans les conditions suivantes : le gel imprégné utilisé (30 mg environ) est traité 14 heures à 282°C sous un débit d'hydrogène de 2,25 l/h. La température de réaction est de 180°C et le débit constant de

réactif, rapporté à 1 g de catalyseur, est d'environ $350 \cdot 10^{-7}$ mole par seconde. Le volume injecté pour l'analyse de la phase gazeuse est de 6 cm^3 .

b) Résultats expérimentaux

Dans ces conditions, les produits de la réaction sont :
- le propène, l'eau, lorsque la réaction est réalisée sur silice alumine pure.

- Le propane, le propène, l'eau et l'acétone dans le cas de catalyseurs bifonctionnels. Dans ce cas, l'activité déshydratante est caractérisée par les quantités de propène et de propane apparus.

Les courbes de la figure 12 permettent de comparer l'activité déshydratante des gels imprégnés N° 2, 3, 4, 5 à celle de la silice alumine pure. Elles donnent également l'activité déshydrogénante des mêmes catalyseurs. Les courbes dérivées (figure 13) mettent en évidence la variation de ces activités avec la teneur en nickel déposé.

Les courbes de la figure 12 montrent qu'à partir d'une certaine valeur du temps d'exposition (100 - 200 minutes) l'activité devient sensiblement constante ; c'est ce qui a motivé le choix de la définition de l'activité catalytique.

La figure 13 montre que la décroissance de l'activité déshydratante des catalyseurs est très importante pour les faibles teneurs en nickel, le palier d'activité constante commençant avec le catalyseur à 3,5 % Ni. En revanche, l'activité déshydrogénante croît avec le pourcentage de nickel.

Il est intéressant de remarquer :

- que la disproportion entre l'aptitude du catalyseur à la déshydratation et à la déshydrogénation n'est qu'apparente. Ces deux types d'activité sont dans le rapport de 25 à 1 environ pour le catalyseur n° 5 (7,75 % Ni) par exemple, mais, rapportées au poids de chaque constituant, les vitesses spécifiques sont du même ordre.

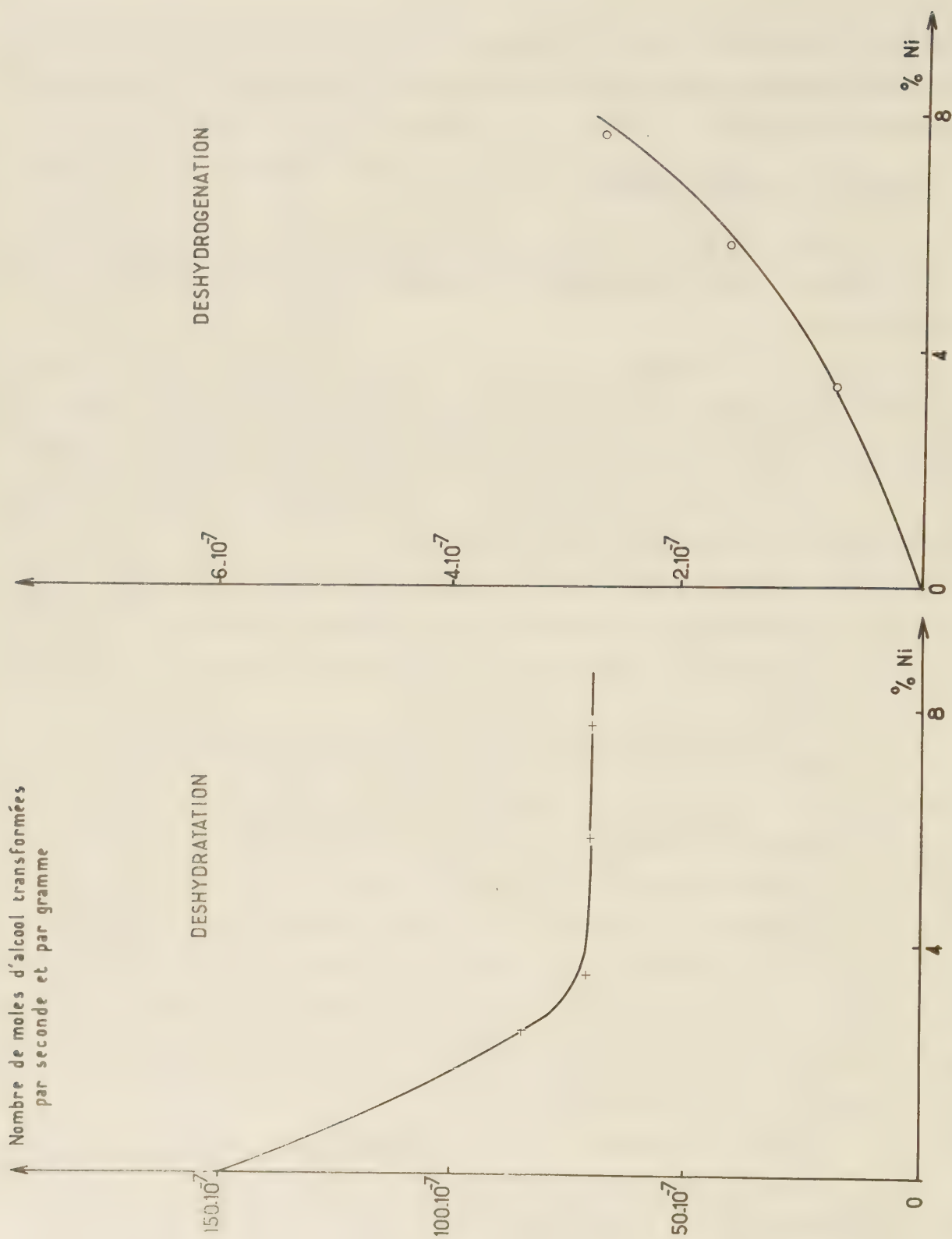
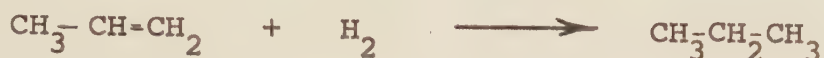


Figure 13 - Variations des activités des catalyseurs n° 2, 3, 4, 5 avec la teneur en nickel.

- que le processus réactionnel se révèle plus complexe qu'à première vue. En effet, la présence de propane dans les produits de réaction implique qu'aux deux réactions parallèles envisagées, vient s'ajouter une réaction secondaire représentée par l'équation :



Cette réaction d'hydrogénation qui s'effectue nécessairement sur des sites métalliques, devient donc concurrente de la déshydrogénation de l'alcool.

Il serait logique d'attribuer la baisse de l'activité déshydratante à un empoisonnement progressif des sites actifs par le nickel. Afin de préciser ce phénomène, nous avons entrepris l'étude de l'influence de l'acidité sur la déshydratation.

II - INFLUENCE DE L'ACIDITE DES CATALYSEURS SUR LEUR ACTIVITE DESHYDRATANTE

La figure 14 réunit les résultats expérimentaux. La courbe traduit la relation entre l'acidité et le nombre de milli-atomes de nickel déposé par gramme de gel mixte. Elle peut être assimilée à deux portions de droites de pentes très différentes (1 et 0 environ), qui se croisent en un point d'abscisse correspondant à 0,4 milli-atome fixé par gramme de gel. Puisqu'il a été vérifié (29) que l'acidité de BRONSTED n'est fonction de la température d'un traitement thermique du "Ketjen" qu'à partir de 350° C environ, cela montre que pour des teneurs en nickel inférieures à 3 % environ, l'addition d'un milli-atome de métal consomme un proton du gel, cette valeur tombant à peu près à 0 pour des teneurs supérieures. Ce phénomène est analogue à la diminution de l'acidité protonique observée (29) au fur et à mesure qu'augmente la quantité de sodium fixé sur un "Ketjen" pur.

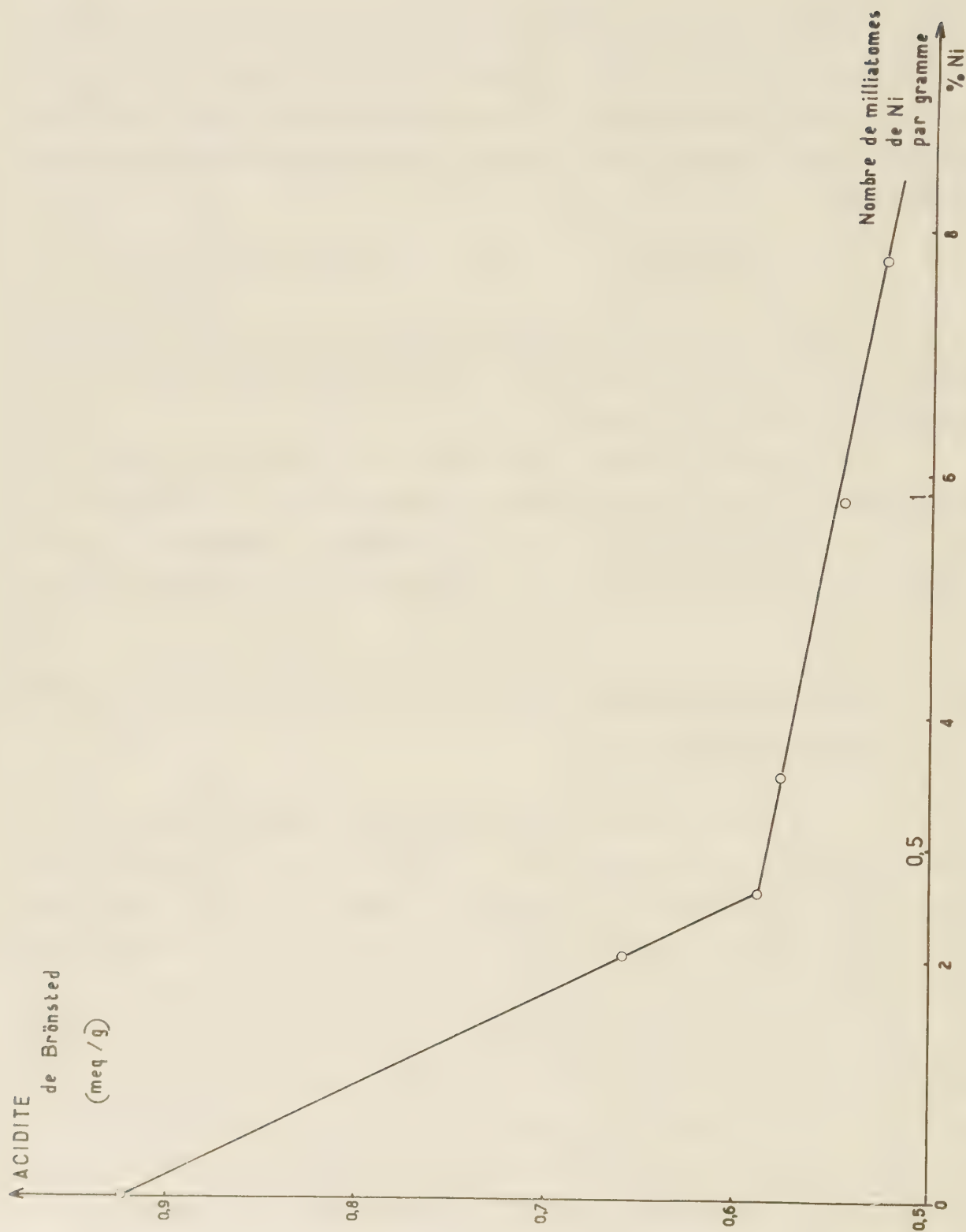


Figure 14 - Variation de l'acidité de Brönsted avec la teneur en nickel.

La comparaison des figures 13 et 14 montre bien que l'activité catalytique déshydratante est liée au caractère acide du solide et ainsi à sa teneur en nickel. Ces conclusions sont analogues à celles de BORESKOV (47) constatant la diminution de la vitesse de la déshydratation de l'éthanol en éthylène par addition au catalyseur (Al_2O_3) de faibles quantités de soude. PINES (48) remarque également que l'activité déshydratante d'une alumine traitée par des solutions de NaCl ou NaOH est détruite. Certains auteurs (22) cependant, n'ayant constaté aucun effet d'empoisonnement par les ions Na^+ attribuent le phénomène de déshydratation à la présence de groupes hydroxydes existant à la surface de l'alumine.

On peut supposer, comme cela est normal, que les sites protoniques sont d'autant plus déshydratants que leur force acide est plus grande. Or, il a été montré (29) que l'empoisonnement progressif par un cation se traduit par une diminution à la fois du nombre et de la force des sites acides. Par conséquent, lorsque l'on fait croître la teneur en nickel dans le gel mixte, la quantité et partant, la force des sites protoniques décroissent. Cela doit entraîner une diminution de l'activité déshydratante, ce qui est effectivement observé. Pour un pourcentage en nickel de l'ordre de 3 %, il ne reste plus qu'un petit nombre de centres, tous de faibles pK , et comme une quantité supérieure de nickel n'entraîne pas de baisse notable d'acidité (probablement pour des raisons stériques), l'activité déshydratante demeure constante.

III - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE DES CATALYSEURS

Le traitement thermique des gels mixtes silice-alumine et des métaux divisés entraîne non seulement des variations dans les propriétés superficielles, mais encore des modifications importantes des propriétés structurales, texturales donc catalytiques. C'est pourquoi il a paru intéressant d'étudier

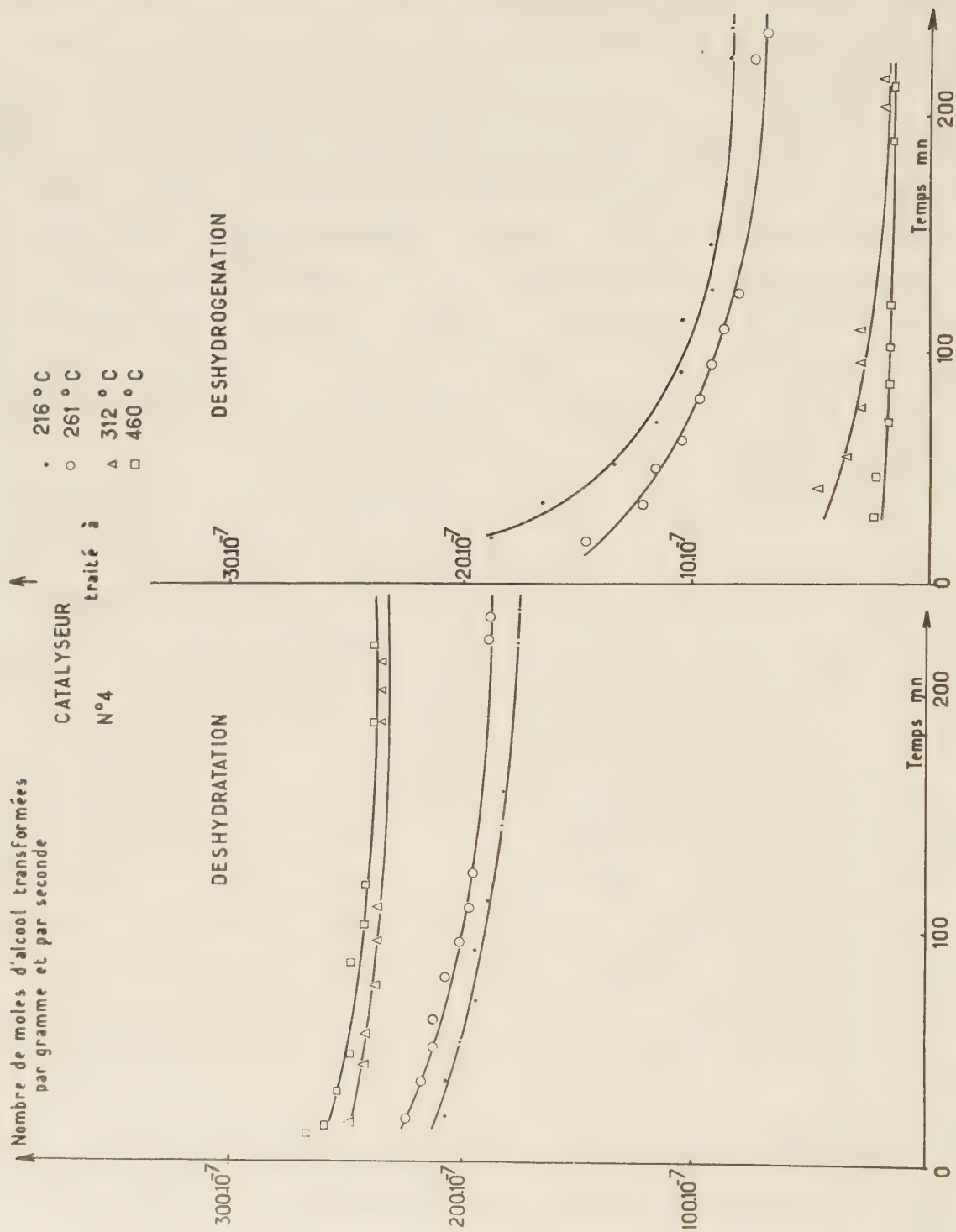


Figure 15 - Variations des activités avec le temps de traitement pour différentes températures.

Catalyseur n° 4. Température de réaction 198 °C.

Débit de réactif ramené au gramme : 10^{-4} mole s.⁻¹.

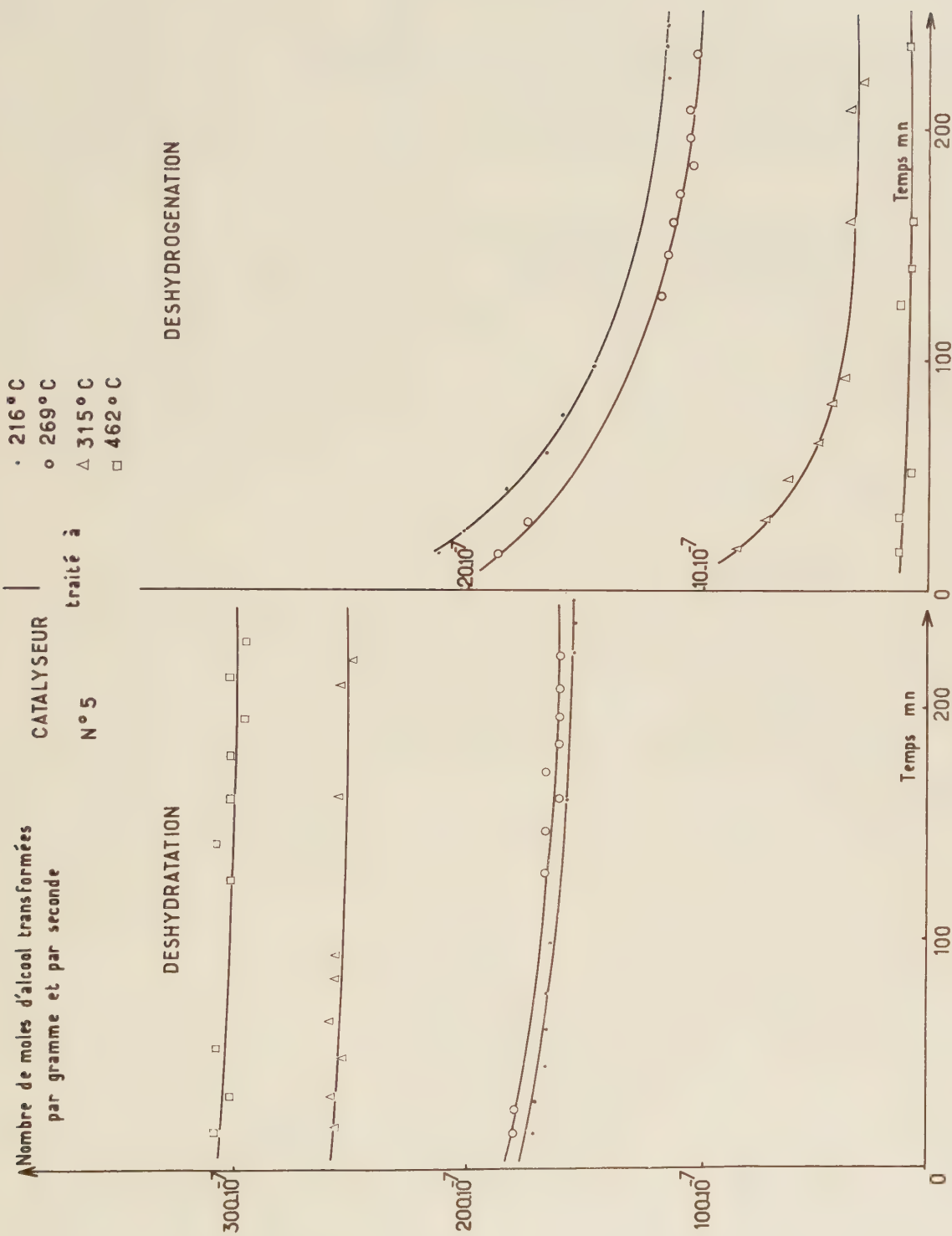


Figure 16 - Variations des activités avec le temps de traitement pour différentes températures.

Catalyseur n° 5. Température de réaction 198°C.

Débit de réactif ramené au gramme : 10^{-4} mole s.⁻¹.

l'influence de la température et du temps d'un traitement préalable sur les propriétés des catalyseurs.

1 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU TRAITEMENT

Cette série d'expériences concerne les catalyseurs n° 4 et 5.

a) Conditions expérimentales

Le poids de gel imprégné (30 mg environ) est traité pendant 14 h 30 sous un débit d'hydrogène de 4,3 l/h à une température constante qui est comprise entre 210 et 470°C. La réaction est ensuite étudiée à 198°C. Le débit de réactif maintenu constant au cours de la série d'expériences de l'ordre de 1000.10^{-7} mole par seconde et par gramme de catalyseur.

b) Résultats

Ils sont exprimés de la même manière que dans l'étude précédente. Les figures 15 et 16 rassemblent les résultats respectivement obtenus pour les catalyseurs n° 4 et 5, traités à quatre températures différentes. L'interprétation des résultats expérimentaux est plus aisée sur la figure 17 qui exprime la variation des activités en fonction de la température de traitement.

Les courbes mettent en évidence un accroissement de l'activité déshydratante pour une température voisine de 300°C ; cette augmentation est plus notable pour le catalyseur dont la teneur en nickel est la plus élevée. L'activité déshydrogénante semble toujours faible et décroît quand la température augmente. Cependant, aussi faible soit-elle, elle n'en varie pas moins (dans le rapport de 1 à 15 pour le catalyseur n° 5 par exemple) avec la température de traitement comme le montre la figure 18.

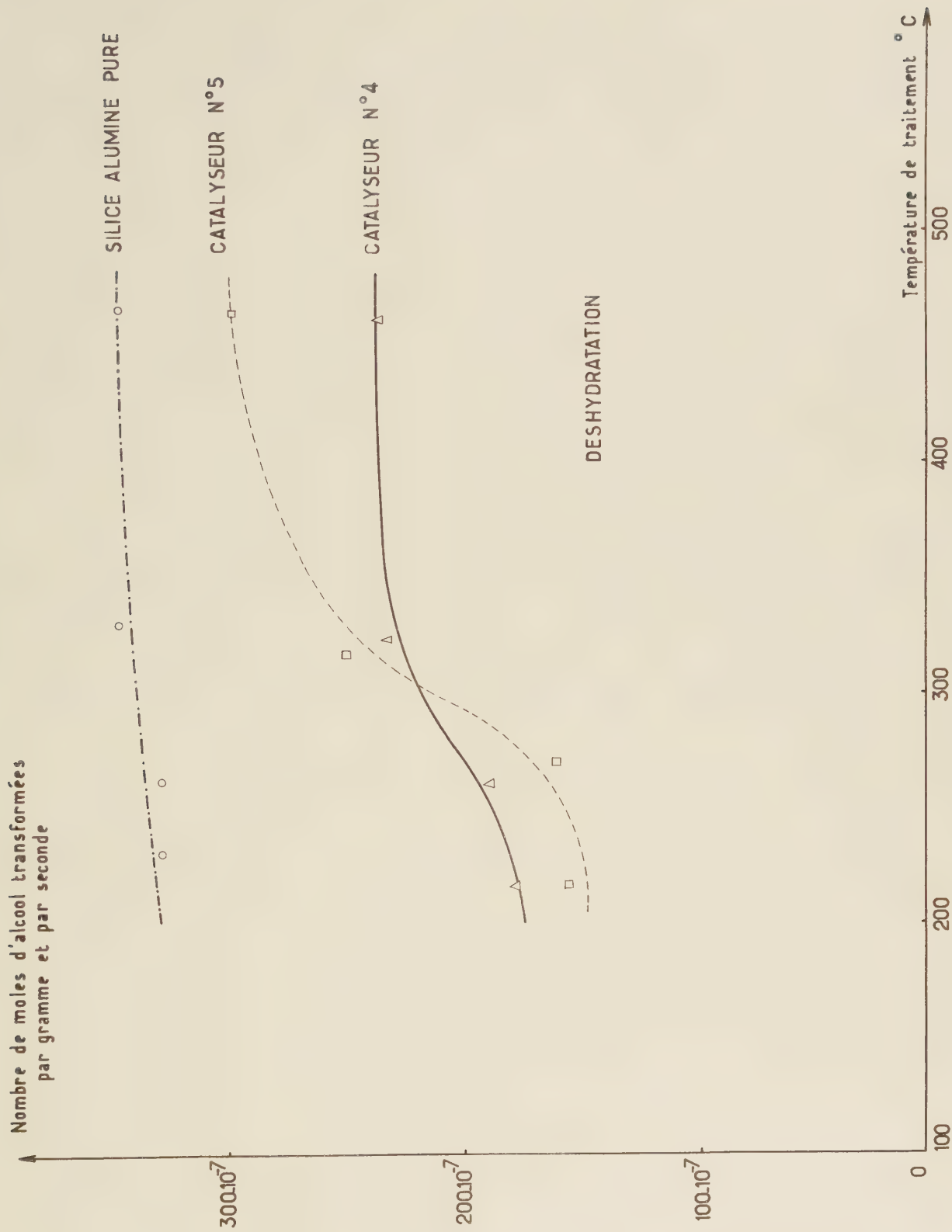


Figure 17 - Variations des activités avec la température du traitement préalable.

Nombre de moles d'alcool transformées
par gramme et par seconde

CATALYSEUR N°4 —
CATALYSEUR N°5 - - -

DESHYDROGENATION



Figure 18 - Variation de l'activité deshydrogénante des catalyseurs n° 4 et 5 avec la température de traitement.

Les domaines de températures où l'on observe ces deux variations opposées sont sensiblement les mêmes, ce qui laisse prévoir une influence mutuelle des deux types de sites.

Celle-ci ne peut être d'origine cinétique puisque la courbe de la figure 17 relative au gel mixte pur montre que l'activité déshydratante de ce catalyseur ne varie pratiquement pas avec la température du traitement préalable. En revanche, on peut supposer que le nombre des sites déshydrogénants décroît soit par formation d'une combinaison acide avec le support, soit par frittage du métal et libération concomitante des centres déshydratants.

La combinaison entre le support et le nickel en hydro-silicates, hydroaluminates ou silicoaluminates de nickel par exemple, est improbable. En effet, toutes ces réactions impliquent qu'à certain stade le nickel soit oxydé et cette oxydation ne peut avoir lieu en présence d'hydrogène, gaz porteur de réactif.

La deuxième explication faisant appel au phénomène de frittage, est beaucoup plus satisfaisante. En effet, GUNDRY et TOMPKINS (49) montrent, par adsorption d'hydrogène à basse température et faible pression, que la quantité de ce gaz adsorbé sur des films de nickel décroît quand augmente la température de frittage. La perte de surface mise en évidence par ces auteurs les amène à définir deux types de transformations au sein du solide. Pour des températures supérieures à une valeur dite critique, le mécanisme serait un frittage des cristallites de nickel et aux températures inférieures, la diminution de la surface correspondrait uniquement à une élimination progressive de la porosité.

Ces résultats corroborent ceux de BEECK (50) obtenus également sur films de nickel. De plus, BEECK et ses collaborateurs relient à la température de frittage l'activité catalytique du nickel vis à vis de l'hydrogénation de l'éthylène. Ils montrent

que la vitesse de cette réaction décroît rapidement lorsque la température de frittage s'élève.

L'utilisation de métaux supportés avait pour but primitif de fractionner la phase active afin d'éviter ces phénomènes de recristallisation. Il a été cependant montré que même dans ce type de catalyseur, les conditions d'un traitement thermique préalable influent sur la taille des grains de nickel. Ainsi SELWOOD (51, 52), dans l'étude d'un catalyseur nickel déposé sur SiO_2 , montre que le frittage modifie radicalement la courbe de distribution de la taille des particules. Il obtient par mesures magnétiques sur des catalyseurs préparés de manières différentes des résultats encore plus frappants. Pour un catalyseur donné, l'aimantation considérée à une même température croît avec le degré de frittage et pour différents catalyseurs traités dans les mêmes conditions, il observe que l'aimantation est croissante suivant l'ordre :

Nickel sur silice	obtenu par coprécipitation.
Nickel sur alumine	" par double imprégnation.
Nickel sur alumine	" par simple imprégnation.
Nickel massif.	

L'hypothèse du frittage expliquerait donc la diminution de l'activité catalytique déshydrogénante par la recristallisation progressive du nickel ; dans ces conditions, certains sites responsables de la déshydratation seraient libérés d'où l'accroissement observé de l'activité déshydratante. Cette interprétation est suggérée par un examen plus approfondi des courbes des figures 17 et 18 montrant qu'à température de traitement croissante, les variations sont d'autant plus importantes que le nickel est moins dispersé (catalyseur n° 5). Le but des études suivantes vise précisément à confirmer l'hypothèse du frittage du nickel.

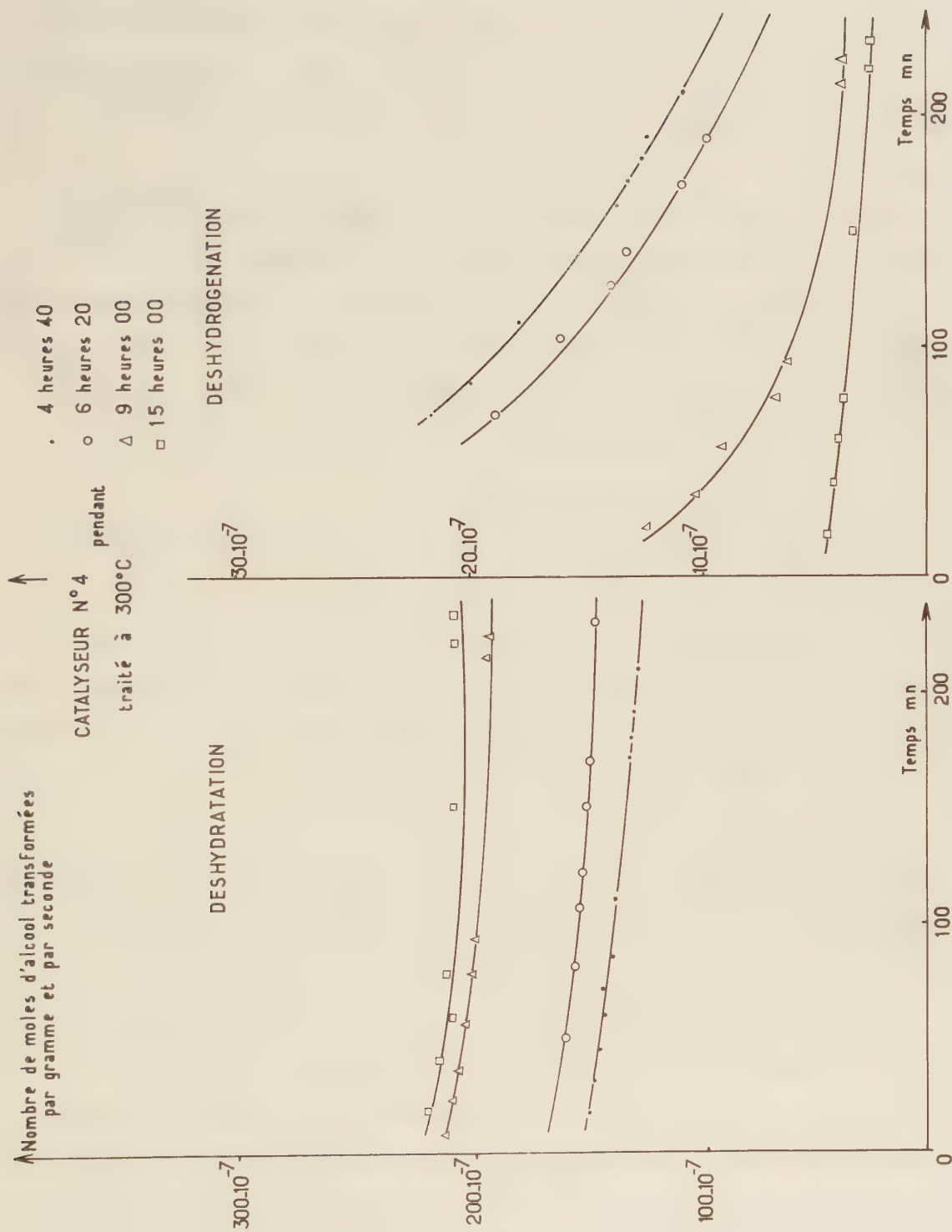


Figure 19 - Variations des activités avec le temps.

Catalyseur n° 4. Température de réaction 198°C.

Débit de réactif ramené au gramme : 10^{-4} mole s^{-1} .

2 - INFLUENCE DE LA DUREE DU TRAITEMENT

Le frittage relève du domaine des réactions de l'état solide dont la cinétique est généralement lente. C'est pourquoi outre le facteur température, le facteur temps joue un rôle important.

Dans l'étude précédente, l'influence de la température a été mise en évidence pour une durée de traitement de 14 h 1/2. Dans ces conditions, le frittage, s'il existe, n'aurait une vitesse notable qu'à partir de 300°C environ. Il est donc intéressant de suivre à cette température de traitement les variations de l'activité catalytique en fonction de la durée du chauffage.

a) Conditions expérimentales :

Elles sont identiques à celles de l'étude précédente, la réaction ayant lieu à 198°C. Le catalyseur utilisé porte le numéro 4. Le traitement est effectué à 300°C, sa durée variant de 4 h 40 à 15 h. Dans ces conditions, la cinétique de décomposition de $(\text{HCOO})_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (23) est telle que dans tous les cas, le stade final du nickel métallique doit être atteint.

b) Résultats :

Ils sont réunis dans la figure 19. Les courbes relatives à la déshydrogénation ont une pente d'autant plus importante que la durée du traitement est plus brève. La figure 20 montre que l'activité déshydratante croît avec la durée du traitement, l'activité déshydrogénante variant en sens inverse.

Ces variations des propriétés catalytiques confirment déjà l'hypothèse de l'existence d'une évolution lente du catalyseur par frittage des grains de nickel dispersés sur le support. Ce phénomène, déjà important au début de la déshydrogénation, se poursuit durant celle-ci avec une intensité moindre puisque la température de réaction n'est que de 198° ; c'est pourquoi ces courbes conservent leurs positions relatives initiales.

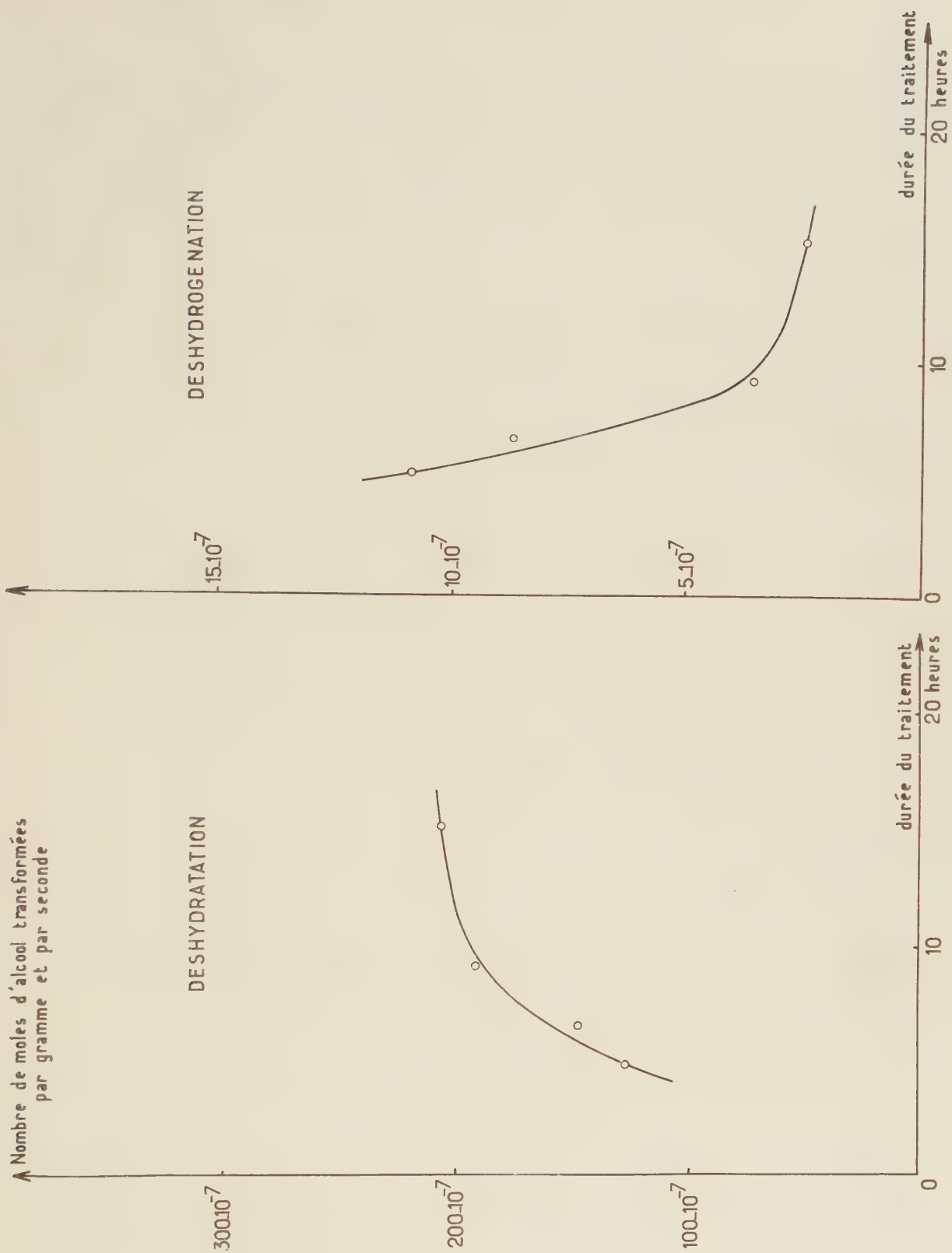


Figure 20 - Variations des activités du catalyseur n° 4 avec la durée du traitement préalable.

CATALYSEUR N° 4

VARIATION de la SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

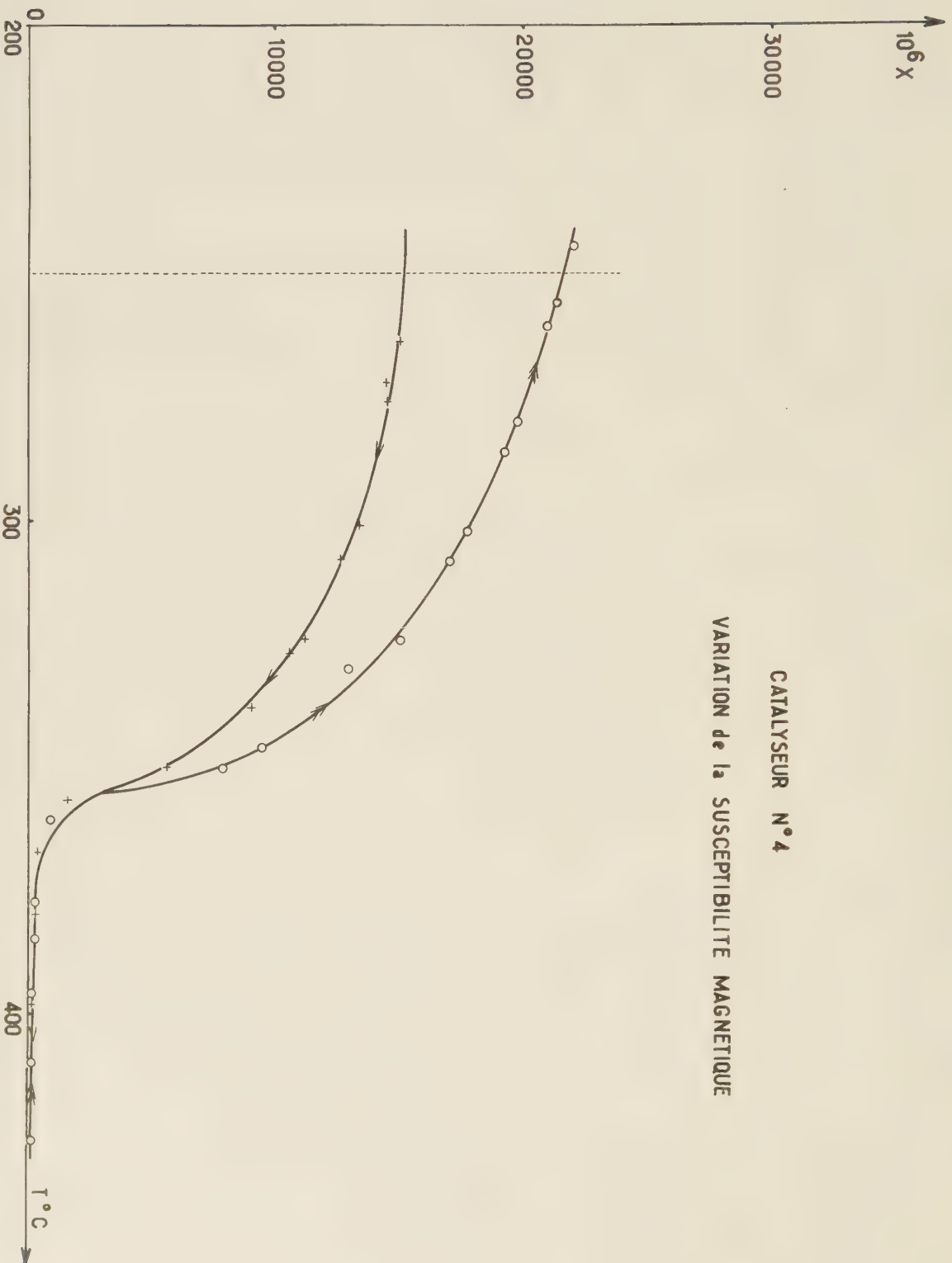


Figure 21 - Variation de la susceptibilité magnétique du catalyseur n° 4 avec la température et la durée du traitement.

Au bout d'un temps d'exposition suffisamment long, ces courbes devraient être confondues indiquant ainsi la fin du processus. Il n'a pas été possible cependant de mettre en évidence une variation de l'acidité de BRONSTED avec la durée du traitement thermique.

Bien que l'éventualité d'une réaction entre le gel mixte et le nickel ait été considérée comme hautement improbable, il convient cependant d'en faire la vérification expérimentale. Etant donné le caractère ferromagnétique du nickel, une transformation chimique ne saurait avoir lieu sans modifications importantes des propriétés magnétiques. C'est pourquoi nous avons mesuré la susceptibilité magnétique des catalyseurs ayant servi aux expériences précédentes.

3 - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

La méthode choisie consiste à suivre les variations thermiques de la susceptibilité magnétique. La valeur du champ utilisée dans cette étude est de 1800 oersteds. Les mesures concernent le catalyseur n° 4. Les résultats sont réunis dans la figure 21. La valeur de la susceptibilité magnétique χ est rapportée au gramme de nickel.

Après avoir mesuré la susceptibilité magnétique de l'échantillon à 250°C ($1,5 \cdot 10^{-2}$ u.e.m.c.g.s.), on réalise une montée de température. Les valeurs de χ décrivent la branche inférieure de cette courbe ; il apparaît normalement une chute brutale de la susceptibilité magnétique dans le domaine correspondant à la température de Curie. Si la température est à nouveau abaissée à 250°C, les variations sont réversibles. En revanche, si l'échantillon est maintenu à 420°C pendant 12 heures, il apparaît un phénomène d'hystérèse (branche supérieure de la courbe).

Ce traitement a pour effet d'accroître χ . Mesurée à nouveau à 250°C, sa nouvelle valeur est $2,1 \cdot 10^{-2}$ u.e.m.c.g.s.

La variation observée des propriétés magnétiques est celle du nickel métallique divisé. Cela suffit à nous faire définitivement écarter l'hypothèse d'une réaction entre constituants du catalyseur.

De plus, cette expérience confirme l'existence du phénomène de frittage, car il est en effet possible, connaissant la valeur de l'aimantation, de déterminer la taille des cristallites de nickel. En effet, pour des particules dont le diamètre est inférieur à un certain diamètre critique estimé à 300 Å par KITTEL (53), NEEL (54) a montré que les particules se comportent comme des monodomains de WEISS et qu'à l'équilibre thermodynamique, l'aimantation est liée à la température et au champ par la relation de LANGEVIN :

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = \coth \frac{n \mu_o H}{kT} - \frac{kT}{n \mu_o H}$$

dans laquelle

σ est l'aimantation.

σ_s est l'aimantation à saturation.

n le nombre d'atomes de nickel par cristallite.

μ_o le moment élémentaire d'un atome de nickel.

k la constante de Boltzmann.

T la température absolue.

Connaissant χ et H il est possible de calculer σ ($\sigma = \chi H$) et donc de déterminer n .

La résolution graphique est plus aisée. En conséquence, on trace pour des diamètres différents de particules ($100 < d < 120$) et pour des champs compris entre 1000 et 2000 oersteds le faisceau de courbes :

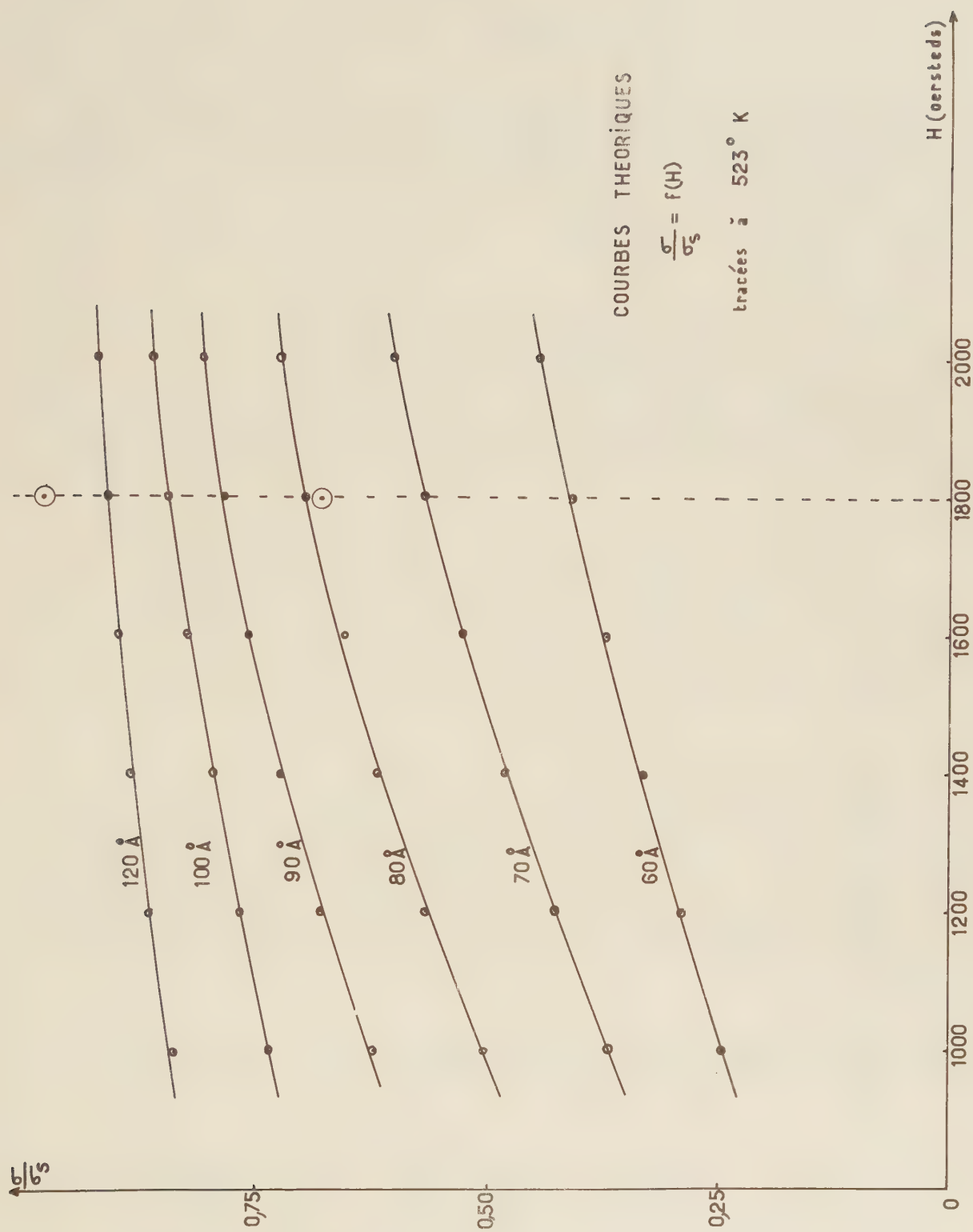


Figure 22

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = f(H)$$

Le calcul donnant n est basé sur le fait qu'une sphère de volume $\frac{58,7}{8,9}$ contient $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes et conduit à la relation :

$$n = 0,0477 \frac{d_o^3}{A}$$

58,7 masse atomique du nickel,

8,9 masse spécifique du nickel.

Sur ce diagramme (figure 22), il est possible, connaissant la valeur de σ_s à cette température de situer les points expérimentaux :

$$\text{Avant frittage } \sigma_{1800} = 1800 \times 1,5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Après frittage } \sigma_{1800} = 1800 \times 2,1 \cdot 10^{-2}$$

d'où les valeurs respectives du rapport σ / σ_s :

0,68 et 0,94

Le phénomène de frittage fait donc apparaître une variation importante de la taille des cristallites de nickel ; leur diamètre voisin de $80 \text{ \AA}$ pour un catalyseur fraîchement préparé croît assez rapidement lorsqu'un traitement thermique durable est mis en oeuvre.

IV - ETUDE COMPARATIVE DES CATALYSEURS Pt - SiO₂ - Al₂O₃ ET Ni - SiO₂ - Al₂O₃

Il est intéressant de comparer les résultats précédents avec ceux obtenus avec les catalyseurs Pt - SiO₂ - Al₂O₃, le platine restant la phase active de choix dans les opérations de reforming et présentant l'avantage d'être moins sensible au frittage que le nickel.

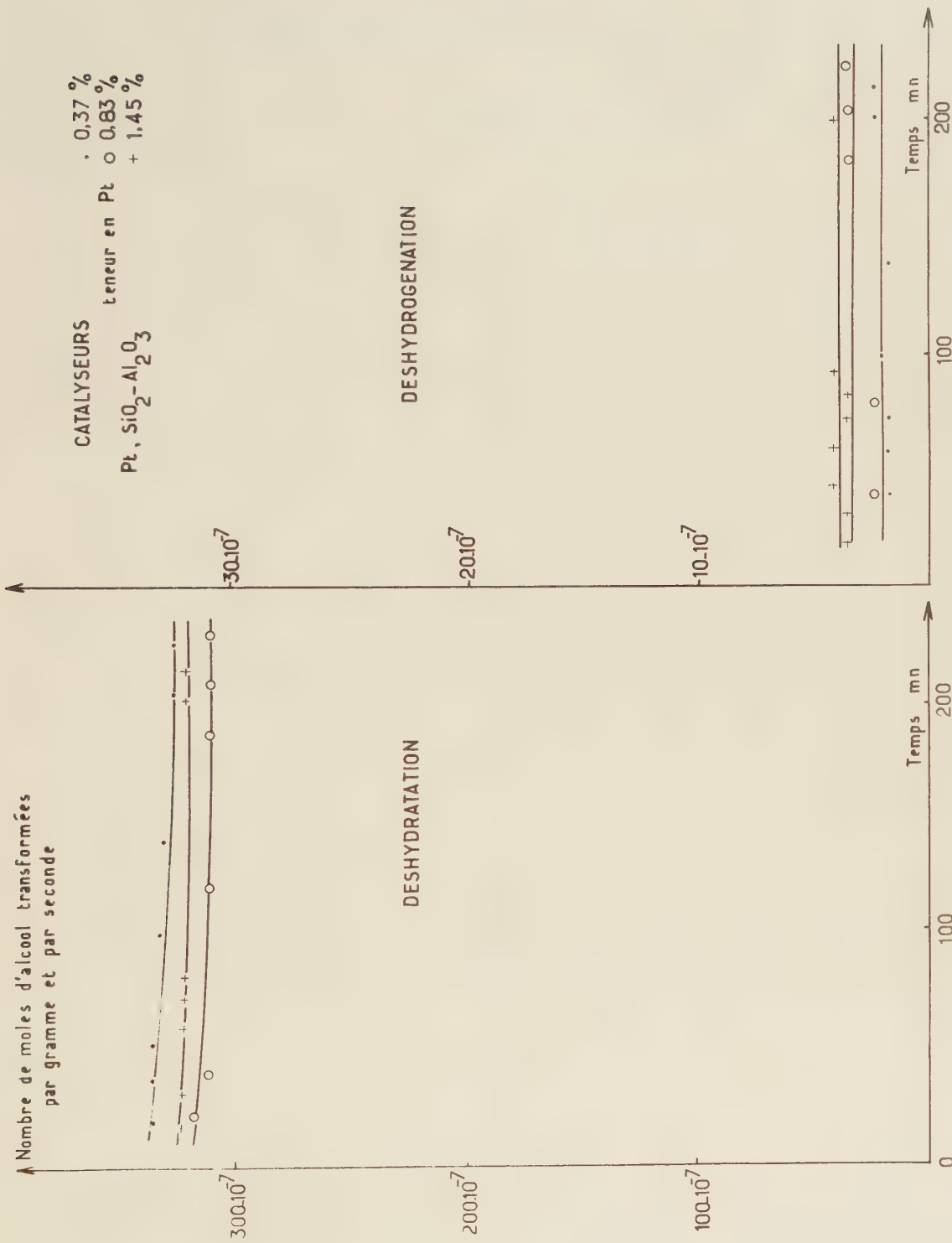
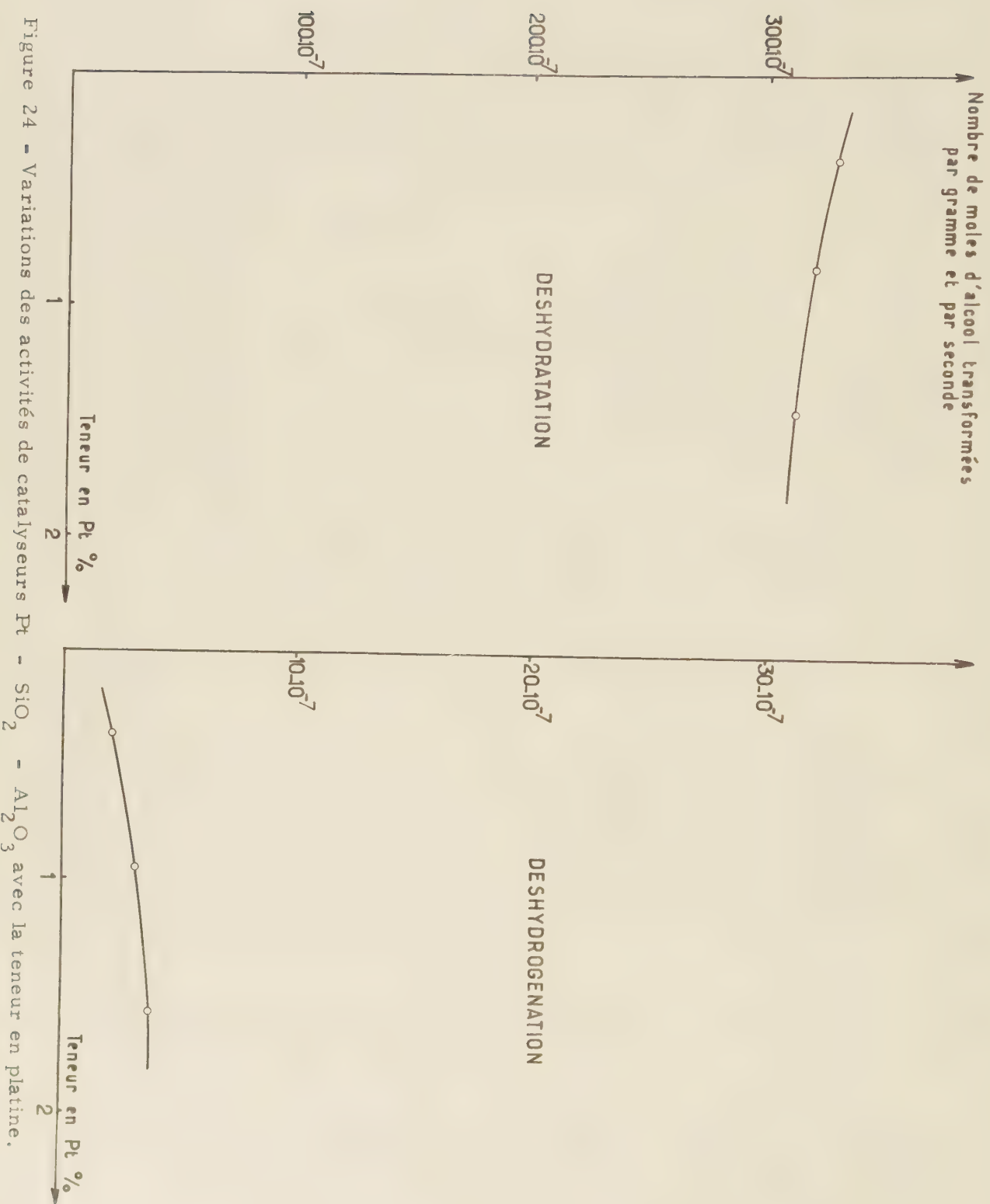


Figure 23 - Variations des activités de catalyseurs Pt - SiO_2 - Al_2O_3 avec le temps.

Température de réaction 198°C.

Débit de réactif ramené au gramme : 10^{-4} mole s. $^{-1}$.



a) Conditions expérimentales :

Elles sont les mêmes que précédemment. Le traitement effectué également en atmosphère d'hydrogène a lieu à 445°C pendant 6 h 30.

b) Résultats :

Ils se rapportent à l'étude de trois catalyseurs de teneur en platine respectivement égale à 0,37 , 0,83 et 1,45 % en poids. Ils sont donnés par la figure 23 et la variation des activités en fonction du pourcentage de platine est représentée sur la figure 24.

L'activité déshydratante est à peu près identique pour ces trois catalyseurs. Elle est supérieure à celle des catalyseurs au nickel et proche de celle du "Ketjen" pur dans les mêmes conditions. L'activité déshydrogénante semble faible et à peu près indépendante du temps d'emploi en catalyse ; cependant rapportée à un milliatome, elle est supérieure à celle du nickel.

De plus, l'étude de l'acidité (27) de ces mêmes catalyseurs montre que l'acidité protonique n'est pas modifiée par le recouvrement de platine. L'absence de variation de l'activité déshydratante de ces catalyseurs associée à une acidité de BRONSTED constante, confirme l'interprétation donnée pour les catalyseurs au nickel.

CONCLUSIONS

Ces différentes études ont permis de mettre en évidence :
- une augmentation de l'acidité déshydrogénante et une diminution de l'activité déshydratante des catalyseurs quand augmente le pourcentage de nickel déposé. La baisse de l'activité déshydratante a été attribuée à un empoisonnement des sites de Brönsted par le nickel.

- un phénomène de frittage de nickel, origine des variations simultanées en sens inverse des activités déshydratante et déshydrogénante.

La vitesse de déshydrogénation de l'alcool, dans les différentes séries d'expériences, s'est toujours révélée faible devant la vitesse de déshydratation. Rapportées au poids de chaque constituant, ces vitesses sont du même ordre de grandeur. Par comparaison avec les valeurs inscrites dans les tableaux VI et VII, il semble donc que la dispersion du métal sur le support, n'ait pas notablement accru son activité catalytique.

Or les calculs thermodynamiques montrent que le pourcentage d'alcool déshydrogéné à l'équilibre est très différent selon que l'on considère uniquement cet équilibre ou quand il est concurrencé par celui de la déshydratation. Dans l'étude comparative des activités déshydratante et déshydrogénante, il est donc préférable de substituer à la notion de vitesse de réaction celle d'efficacité, E , grandeur faisant intervenir le rendement à l'équilibre. Elle est définie par le rapport du rendement pratique au rendement à l'équilibre.

Ainsi le catalyseur, vu les rendements observés (30 %) en déshydratation ne permet pas d'atteindre pour cette réaction, le rendement à l'équilibre ; son efficacité est très inférieure à l'unité. Dans le cas de la déshydrogénation, le rendement pratique est toujours plus élevé que le rendement à l'équilibre régi par les deux réactions indépendantes et simultanées. L'efficacité du catalyseur en déshydrogénation est donc très supérieure à l'unité. De ce fait, ces types de catalyseurs ($\text{Ni} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) peuvent être considérés d'un point de vue théorique, comme de bien meilleurs agents déshydrogénants que déshydratants.

La possibilité de compétition entre le réactif et les produits des réactions vis-à-vis des différents sites des masses catalytiques nous a amené à l'étude d'éventuelles interactions entre les réactions de déshydratation et de déhydrogénéation de l'alcool. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

ETUDE DES VARIATIONS DE L'ACTIVITE DES CATALYSEURS BIFONCTIONNELS

DUES A LA NATURE DES PRODUITS DES REACTIONS

L'analyse des processus chimiques impliquant plusieurs réactions est généralement difficile, toutes les étapes du mécanisme réactionnel étant intimément liées. La complexité de la transformation catalytique du système H_2 , CH_3 $CHOH$ CH_3 se traduit par trois réactions :

- deux réactions parallèles, la déshydratation et la déshydrogénation de l'isopropanol.
- une réaction secondaire, l'hydrogénation du propène.

Il est possible de trouver une représentation mathématique rigoureuse précisant toutes les caractéristiques du processus. Cependant, les équations liant les constantes cinétiques n et k des différentes réactions composantes sont telles qu'elles ne peuvent être utilisées directement dans leur expression générale et des simplifications basées en particulier sur les valeurs des ordres, doivent être apportées pour accéder aux grandeurs cinétiques. Cette analyse cinétique nécessite de nombreuses données expérimentales. De plus, il a été mis en évidence dans cette étude un phénomène de vieillissement se traduisant par des variations avec le temps des activités déshydratante et déshydrogénante du catalyseur. Cet effet gêne considérablement l'étude cinétique par l'intervention d'un facteur qu'il est difficile

de chiffrer et qui varie avec le taux de conversion du réactif, donc avec la concentration initiale et avec la température de la réaction.

Sans prétendre réaliser une étude cinétique rigoureuse, il est intéressant de voir comment varient les vitesses initiales avec la concentration initiale et la température et surtout de mettre en évidence l'interaction, si elle a lieu, des deux réactions. Cette étude fait l'objet du présent chapitre.

I - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE ET DE LA TEMPERATURE SUR LES VITESSES DE LA REACTION GLOBALE

Bien que les activités des catalyseurs n'aient pas été caractérisées par la valeur des vitesses initiales, il est préférable de faire appel ici à cette notion qui élimine l'influence des produits de chaque réaction. On peut donc espérer par ce procédé mettre en évidence l'allure des phénomènes simultanés de déshydratation et de déshydrogénation.

1 - PRINCIPE

Il consiste à suivre les variations des vitesses initiales des deux réactions simultanées avec la concentration initiale et la température.

2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

La difficulté majeure réside dans l'évolution des activités en fonction du temps. Afin d'atténuer le plus possible l'incidence du vieillissement sur la détermination de la vitesse initiale, les expériences ont été réalisées sur un catalyseur vieilli. Dans ce but, il est soumis pendant 300 minutes à un débit de réactif qui, rapporté à un gramme, est de 10^{-4} mole par seconde, la température de réaction étant de 200° C.

Dans ces conditions, il a été vérifié qu'au bout de quatre heures, la variation des activités déshydratante et déshydrogénante n'excédait pas respectivement 4 et 10 %.

Cette étude concerne le catalyseur n° 4 (5,78 % Ni) ; les expériences ont été réalisées avec trois concentrations initiales dans les rapports de 1 à 6 et trois températures de réaction : 180° , 197° et 213°C.

Les expériences sont conduites comme celles du chapitre II.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Leur présentation est identique à celle du chapitre II. Il font apparaître aux trois concentrations et aux trois températures de réaction , les valeurs des vitesses initiales en déshydratation et en déshydrogénation exprimées en nombre de moles d'alcool $\times 10^{+7}$ transformées par g et par seconde.

Le tableau XI concerne la réaction de déshydratation, le tableau XII, celle de déshydrogénation.

4 - INTERPRETATION

L'examen de ces tableaux montre que :

- 1) à température constante, la vitesse initiale croît avec la concentration initiale de réactif et cela dans tous les cas.
- 2) à concentration initiale constante, la vitesse de déshydratation croît avec la température alors que la vitesse de déshydrogénation à peu près constante dans l'intervalle de température 180°-200°C décroît ensuite rapidement.

Les résultats concernant la déshydratation sont en accord avec ceux obtenus dans l'étude cinétique du chapitre II. En revanche, les valeurs de la vitesse de la déshydrogénation exigent un examen plus approfondi.

TABLEAU XI

VITESSES INITIALES DE DESHYDRATATION 10^7 moles alcool $g^{-1} sec^{-1}$

$P_{mm\ Hg} \backslash T^{\circ}C$	180°	197°	213°
8,4	56	110	176
29,4	60	170	408
47,5	67	195	516

TABLEAU XII

VITESSES INITIALES DE DESHYDROGENATION 10^7 moles alcool $g^{-1} sec^{-1}$

$P_{mm\ Hg} \backslash T^{\circ}C$	180°	197°	213°
8,4	12	13	3
29,4	28	28	10
47,5	41	41	16

Il n'est pas certain que la méthode utilisée pour la détermination des vitesses initiales de déshydrogénation soit parfaitement adaptée à cette étude, étant donnée la valeur élevée du coefficient d'adsorption du propène. En effet, les études cinétiques concernant l'hydrogénation du propène sont rares (54), mais, de nombreux travaux ont été réalisés sur la cinétique d'hydrogénation sur nickel, de l'éthylène (55, 56, 57, 58). Les résultats concordants montrent que cette réaction est d'ordre 0 par rapport à l'éthylène et d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène. Cet ordre 0, traduit dans l'esprit de la théorie de LANGMUIR, est donc le signe d'une adsorption forte de l'éthylène. Le comportement du propène peut être, par analogie, rapproché de celui de l'éthylène.

Le recouvrement est défini d'une manière générale par :

$$\theta_i = \frac{\lambda_i P_i}{1 + \sum \lambda_i P_i}$$

Il prend à l'instant t , pour les différents réactifs, les valeurs suivantes :

$$\theta_{\text{Alcool}} = \frac{\lambda_{\text{Alcool}} P_{\text{Alcool}}}{1 + \lambda_{\text{Alcool}} P_{\text{Alcool}} + \lambda_{\text{Propène}} P_{\text{Propène}} + \lambda_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

$$\theta_{\text{Propène}} = \frac{\lambda_{\text{Propène}} P_{\text{Propène}}}{1 + \lambda_{\text{Alcool}} P_{\text{Alcool}} + \lambda_{\text{Propène}} P_{\text{Propène}} + \lambda_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{avec } \theta_{\text{Alcool}} + \theta_{\text{Propène}} = 1$$

Il apparaît donc, sur les sites métalliques, une concurrence d'adsorption de l'alcool et du propène. Ainsi, les réactifs H_2 , $CH_3CHOHCH_3$ de la phase homogène occupent, en phase adsorbée, les différents sites (déshydratants et déshydrogénants) selon la valeur de leurs coefficients d'adsorption. La réaction d'hydrogénation du propène se développe simultanément. Le propène entre alors en compétition avec l'alcool vis-à-vis des sites déshydrogénants. Il en résulte un équilibre dépendant de la valeur du rapport des coefficients d'adsorption de l'alcool et du propène sur le nickel et la valeur de la vitesse observée et affectée par cet effet secondaire.

A température élevée ($t = 198^\circ C$), la production d'acétone diminue :

- 1) - par dépeuplement des sites métalliques en alcool isopropylique
- 2) - par occupation concurrentielle de ces sites par le propène fourni en plus grande quantité.

A température plus basse ($t < 198^\circ C$ environ) on peut estimer qu'il y a compensation entre ces deux effets, ce qui contrebalance l'augmentation de vitesse de la réaction superficielle par accroissement de la température de 180 à $198^\circ C$ environ.

Cette concurrence entre les réactions de déshydrogénation de l'alcool et de l'hydrogénation du propène peut d'ailleurs être mise expérimentalement en évidence.

C'est ce qui a été fait afin de confirmer les hypothèses.

II - INFLUENCE DES PRODUITS DE LA REACTION

Cette étude concerne le catalyseur n° 4. Le produit dont on veut étudier l'influence est introduit dans le mélange réactionnel et on note les variations de l'activité catalytique.

A - INFLUENCE DU PROPENE

a) Technique expérimentale

Ces essais nécessitent de légères modifications du circuit d'alimentation en réactif. Le propène et l'hydrogène sont mélangés en amont des saturateurs. Leurs débits respectifs sont réglés par des vannes à pointeau.

Le déroulement de l'expérience est le suivant :

- dans une première phase, le mélange réactionnel est H_2 , $CH_3CHOH\ CH_3$. Ceci permet de déterminer l'activité normale du catalyseur en présence du propène fourni uniquement par la réaction. (1)
- Dans une seconde phase, un mélange de propène, hydrogène et $CH_3CHOH\ CH_3$ en proportions connues et constantes est envoyé sur le catalyseur. Au préalable, l'alcool a été saturé de propène.

Cela fournit la valeur de l'activité déshydrogénante du catalyseur vis-à-vis de l'alcool en présence de propène. (2)

- Enfin, le propène dissous dans le réactif est éliminé par un balayage violent à l'hydrogène et l'activité catalytique est à nouveau déterminée dans les conditions initiales. (3)

Afin d'obtenir des effets plus marqués, la température de réaction choisie est de 180° et les essais portent sur un catalyseur vieilli pendant 300 minutes à cette température, le débit de réactif rapporté à un gramme étant de 10^{-4} mole par gramme.

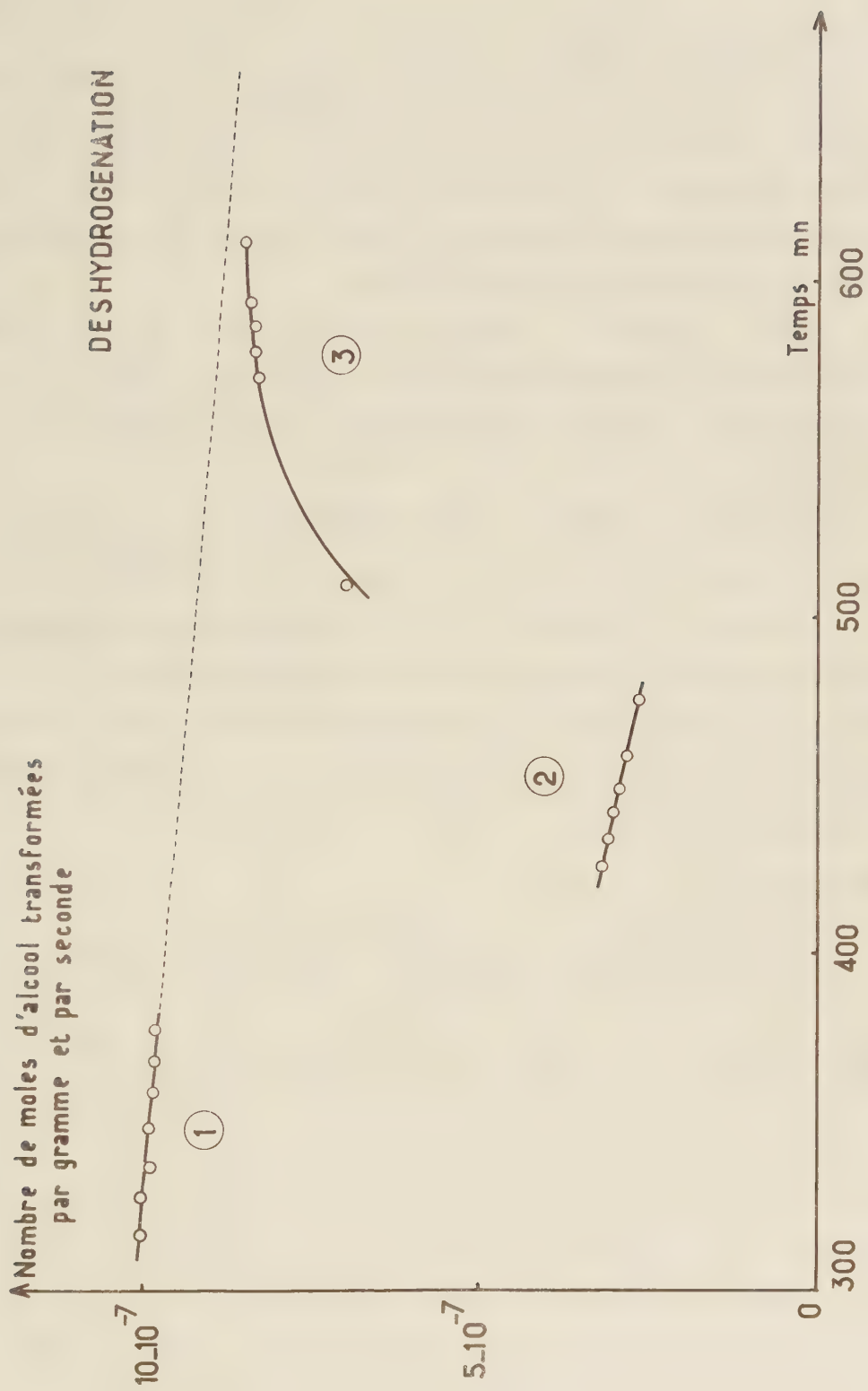


Figure 25 - Influence du propène sur l'activité déshydrogénante du catalyseur Ni - SiO_2 - Al_2O_3 ,

b) Résultats expérimentaux

Ils sont représentés dans la figure 25. La portion (1) de la courbe correspond à la première phase de l'expérience. Dans la deuxième phase (2), l'introduction de propène dans le mélange réactionnel a pour conséquence de faire chuter brutalement l'activité catalytique déshydrogénante.

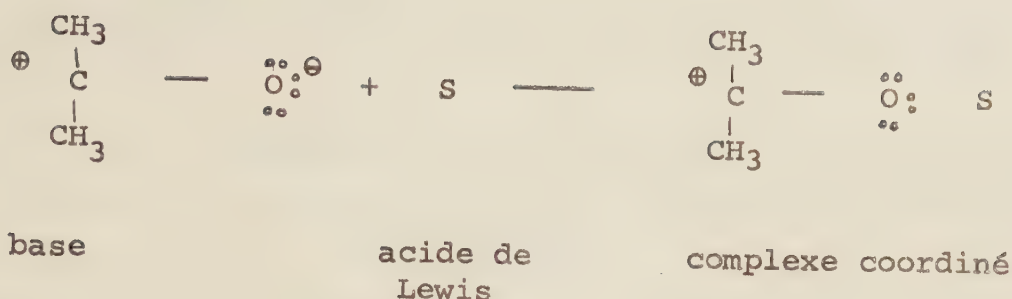
Enfin, lorsque le mélange réactionnel H_2, CH_3CHO, CH_3 est rétabli en fin d'expérience (3), l'activité tend à reprendre la valeur qu'elle aurait eu normalement après le même temps de fonctionnement.

Ces essais mettent donc clairement en évidence l'interdépendance des activités déshydratante et déshydrogénante des masses de contact. Le propène formé au cours de la réaction de déshydratation inhibe la réaction de déshydrogénation de CH_3CHO, CH_3 par adsorption concurrentielle sur les sites métalliques. Les hypothèses formulées dans le paragraphe précédent se trouvent ainsi justifiées.

B - INFLUENCE DE L'ACETONE

La nature de l'acidité des masses de contact silice-alumine a fait l'objet de nombreuses controverses. Il est maintenant généralement admis que les gels mixtes possèdent un certain type d'acidité dit de "Lewis" dont l'acidité de BRONSTED ne constitue qu'un cas particulier. Cette acidité est responsable de l'existence, sur la surface du solide, de centres actifs susceptibles d'accepter une paire d'électrons provenant d'une individualité capable de les lui fournir (base de Lewis).

L'acétone peut éventuellement jouer un tel rôle car le groupe carbonyle est fortement polarisé et il est possible d'écrire :



Dans ce cas envisagé de catalyse bifonctionnelle, la formation éventuelle de ce complexe coordiné ayant pour origine la réaction de déshydrogénation pourrait donc avoir une influence sur la réaction de déshydratation si celle-ci se produit sur des centres de Lewis.

a) Technique expérimentale

Un second barboteur contenant de l'acétone maintenu à -21°C par un mélange réfrigérant est couplé en parallèle avec les barboteurs contenant l'alcool isopropylique. Une partie du gaz porteur barbote dans l'alcool (6 l/h), l'autre dans l'acétone à -21°C (0,4 l/h).

L'étude est réalisée sur le catalyseur n° 4 (5,8 %) traité préalablement dans les mêmes conditions que précédemment.

b) Résultats

L'activité catalytique déshydratante rapportée au même temps de contact est la même en présence ou en l'absence d'acétone.

Cela montre que l'acétone ne serait pas chimisorbée sur les sites responsables de la déshydratation. Cela justifie notre hypothèse selon laquelle ces sites sont des centres acides de BRÖNSTED.

CONCLUSIONS

Dans les réactions catalytiques qui se produisent dans le procédé de reforming, le réactif se trouve en présence d'une masse de contact constituée de deux types de sites, les uns hydro-déshydrogénants (métal), les autres acides assurant l'isomérisation. Dans un tel système catalytique et pour un catalyseur donné, les activités respectives des sites métalliques et acides sont directement liées puisque le processus chimique global est constitué de réactions successives sur des sites différents. Dans ce cas, les caractères cinétiques des différentes étapes permettent d'expliquer les orientations que la réaction globale peut prendre.

Dans le cas particulier de catalyse bifonctionnelle envisagé ici, les deux types de sites sont immédiatement concernés et entrent en compétition vis-à-vis du réactif unique de façon à faire évoluer la réaction, soit vers la déshydratation de l'alcool isopropylique, soit vers la déshydrogénation. Les deux activités ne sont pas tributaires l'une de l'autre et la spécificité de l'intervention du catalyseur est donc définie par la différence existant entre les vitesses de réaction.

Dans une première étude, nous avons examiné le comportement des constituants du catalyseur bifonctionnel vis-à-vis du mélange réactionnel H_2 , $CH_3CHOHCH_3$, c'est-à-dire, la réaction de déshydratation sur gel mixte silice-alumine et la réaction de déshydrogénation sur le nickel préparé par dissociation thermique de son formiate.

Nous avons d'abord constaté que l'hydrogène est un élément indispensable à la réaction de déshydrogenation de l'alcool.

L'étude cinétique des deux réactions effectuée par la détermination des vitesses initiales a montré d'une part que dans l'intervalle de température choisi, les réactions de déshydratation et de déshydrogénation possèdent des vitesses assez voisines, d'autre part, que l'ordre de ces deux réactions diminue quand on augmente la concentration initiale du réactif mais croît avec la température. Dans de telles conditions, il n'a été possible de déterminer qu'une valeur approchée de l'énergie d'activation.

Nous nous sommes ensuite attachés à l'étude du comportement du catalyseur bifonctionnel lui-même, afin de mettre en évidence les liens existant entre les deux types de sites.

L'étude de la conversion de l'alcool isopropylique sur des masses de contact $\text{Ni} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ de teneur variable en nickel montre que l'activité déshydrogénante est proportionnelle au pourcentage de nickel et, compte tenu de la teneur en nickel peu élevée, demeure faible vis-à-vis de l'activité déshydratante. Cette dernière, après une décroissance rapide observée pour des teneurs inférieures à 3,5 % en poids, demeure constante au delà de cette valeur.

Cependant, substituant à la notion de vitesse de réaction celle d'efficacité définie par le rapport du rendement pratique au rendement à l'équilibre, les masses de contact étudiées peuvent être considérées comme de bien meilleurs agents déshydrogénants que déshydratants.

L'étude de la variation de l'acidité de BRONSTED avec le pourcentage de nickel a permis de mettre en évidence une dépendance certaine entre ces deux grandeurs et partant à rendre

les sites de BRONSTED responsables, au moins partiellement, de la réaction de déshydratation.

L'influence d'un traitement thermique préalable sous atmosphère d'hydrogène des mêmes catalyseurs nous a montré que l'accroissement de l'activité déshydratante et la décroissance de l'activité déshydrogénante observés pour une température voisine de 300°C étaient imputables à un phénomène de frittage du nickel dont l'efficacité diminue du fait de l'augmentation de la taille des cristallites, ce qui libère en même temps des sites déshydratants.

Ce frittage du nickel est mis en évidence :

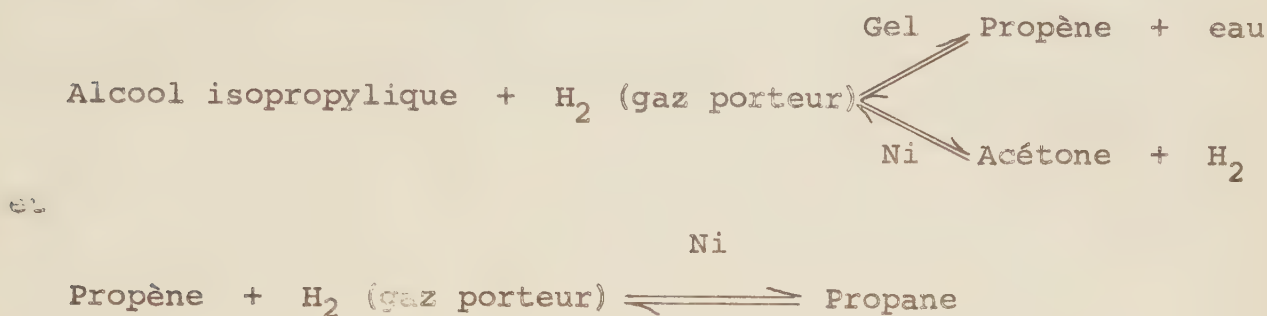
- par des traitements de durée fixe effectués à différentes températures. Les effets restent limités pour des températures voisines de 250°C, ils deviennent notables vers 300°C et leur importance est d'autant plus grande que le nickel est moins dispersé sur le support.
- par des traitements de durée variable réalisés à température constante faisant apparaître un accroissement de l'activité déshydratante et une décroissance de l'activité déshydrogénante avec la durée de ce traitement.
- par des mesures magnétiques de la susceptibilité permettant d'avoir accès à la taille des particules et donc, de mettre en évidence, sans ambiguïté, le frittage du nickel.

La facilité de frittage observée, inhabituelle pour des métaux divisés, permet de supposer que la dispersion du nickel sur le support est médiocre. Le caractère microporeux du gel mixte utilisé est sans doute, en partie, responsable de cette mauvaise dispersion.

L'étude comparative des catalyseurs Ni - SiO₂ - Al₂O₃ et Pt - SiO₂ - Al₂O₃ fait apparaître pour ces deux masses de contact un comportement similaire vis-à-vis de l'alcool isopropylique.

Nous avons enfin montré que l'acétone produite par déshydrogénation ne semble jouer aucun rôle ultérieur alors que l'oléfine formée au cours de la déshydratation entre en compétition avec l'alcool isopropylique pour l'adsorption sur les sites métalliques inhibant ainsi la déshydrogénation de ce dernier.

Les résultats expérimentaux nous permettent de proposer le schéma réactionnel suivant :



Ainsi, en présence des deux types de centres, les uns déshydratants, les autres hydrogénants et déshydrogénants, les deux évolutions du système initial de réactifs sont liées et dépendent essentiellement de la valeur des vitesses respectives des différentes étapes réactionnelles.

L'obtention finale de l'oléfine et de l'acétone correspondant à l'alcool ne serait sans doute possible qu'avec un catalyseur à faible pouvoir hydrogénant (oxydes ou mélanges d'oxydes par exemple).

Cela constitue une justification à posteriori de l'emploi des catalyseurs constitués de silice et d'un ou plusieurs oxydes d'éléments de transition pour la réaction de synthèse du butadiène à partir de l'alcool éthylique (LEBEDEV).

Ainsi, grâce à de telles études de réactions parallèles sur des catalyseurs bifonctionnels, il est possible de mesurer les effets accélérateurs des différentes fonctions et de mettre en évidence leurs interactions. A partir des résultats ainsi obtenus, il serait alors possible d'envisager la préparation de catalyseurs bifonctionnels dont la proportion de constituants serait judicieusement choisie pour obtenir les rendements les meilleurs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KOMAREWSKY V.I., RIESZ C.H. - Gil Gaz J., 1943, 42 n°7, 90.
- (2) HAENSEL V. - U.S. Patent n° 2 479 109 et 2 479 110, 1949.
- (3) CIAPETTA F.G. - U.S. Patent n° 2 550 531, 1951.
- (4) CIAPETTA F.G., DOBRES R.M., BAKER R.W. - Catalysis, 1958, 6, 495.
- (5) MYERS C.G., SIBBETT D.J., CIAPETTA F.G. - J. Phys. Chem., 1959, 63, 1032.
- (6) MILLS G.A. - Advances in Catalysis, 1957, 9, 639.
- (7) HINDIN S.G., WELLER S.W., MILLS G.A. - J. Phys. Chem., 1958, 62, 244.
- (8) RYLANDER P.N., COHN G. - "Actes du deuxième congrès international de catalyse", 1961, Vol. 1, p. 977, Technip., PARIS
- (9) MONGTOMERY C.W. - U.S. Patent n° 2 561 530, 1951.
- (10) PATERSON W.J. - U.S. Patent n° 2 566 362, 1951.
- (11) Lever Brothers et Unilever Lfd - Brit. N° 645 551, 1950.
- (12) HETZEL S.J., KENNEDY R.M. - U.S. Patent n° 2 452 190, 1948.
- (13) CORSON B.B., JONES H.E., WELLING C.E., HINCKLEY J.A., STAHLY E.E. - Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 359.
- (14) COUSSEMANT F., JONGERS J.C. - Bull. Soc. Chim. Belges 1950, 59, 295.
- (15) PALMER W.G., CONSTABLE F.H. - Proc. Roy. Soc., 1925, A 107, 255.
- (16) LUETIC, BRIHTA I. - Croat. Chim. Acta., 1957, 29, 419.
- (17) FUDERER-LUETIC P., BRIHTA I. - Croat. Chim. Acta., 1959, 31, 75.
- (18) LIMIDO, GRAWITZ J. - Bull. Soc. Chim. France., 1954, 21, 42.
- (19) ADKINS H. PERKINS P.P. - J. Am. Chem. Soc., 1925, 47, 1163.
- (20) BORK A.K. - Acta Physicochim. U.R.S.S., 1938, 8, 603.
- (21) BORK A.K., TOLSTOPVATOWA A.A. - Acta Physicochim. U.R.S.S., 1938, 8, 603.
- (22) TOPCHIEVA K.V., VON-PIN K., SMIRNOVA I.V. - Advances in Catalysis, IX, 1957, 799.
- (23) BACHELARD R. - Thèse, Lyon, 1959.
- (24) CIAPETTA F.G., HUNTER J.B. - Ind. Eng. Chem., (1953), 45, 147.

- (25) HOGAN J.P., BANKS R.L., LANNING W.C., CLARK A. - Ind. Eng. Chem., 1955, 752.
- (26) HOLM V.C.F., BALLEY G.C., CLARK A. - Ind. Eng. Chem., 1957, 250.
- (27) DUBIEN J. - Thèse 3e Cycle, Lyon, 1964.
- (28) FLASCHKA H. - Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 1952, 39, 38.
- (29) BARTHOMEUF D. - Thèse, Lyon, 1963.
- (30) BRIDGES, HOUGHTON. - J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1334.
- (31) GERMAIN J.E., BIGOURD J. BEAUFILS J.P., GRAS B., PONSOLLE L. - Bull. Soc. Chim. France, 1961, 1504.
- (32) DE MOURGUES L., CAPONY J. - J.I.E.M.S.I.C., 1961 Paris.
- (33) Handbook of Chemistry and Physics, Mai 1963, p. 2464.
- (34) PERRIN M. - C.R. Académie des Sciences, 1962, 254, 269-71.
- (35) DE MOURGUES L., ROCHINA V. - Bull. Soc. Chim. France, 1962, 729.
- (36) KEULEMANS A.T., KWANTES A. - Actes et Doc. IVe Congrès mondial du pétrole. Rome 1955.
- (37) ADLARD E.R. - Vapour Phase Chromatography, Desty, 1956, 98.
- (38) DE MOURGUES L. - Thèse, Lyon 1957.
- (39) MAEHL. - Ind. Eng. Chem. Am. Ed., 1940, 12, 24.
- (40) SILVENT J.A. - Thèse Lyon, Octobre 1959.
- (41) HOUGEN, WATSON. - Chemical Process Principles, Part 3, 1953, p. 938.
- (42) GREEN J.H.S. - Trans. Far. Soc., 1963, 59, 1559.
- (43) Valeurs données par le "National Bureau of Standards".
- (44) PENNINGTON, KOBE - J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 300.
- (45) LETORT M. - Thèse Paris 1937.
- (46) LANGMUIR - J. Am. Chem. Soc., 1915, 38, 2221.
J. Am. Chem. Soc., 1918, 40, 1361.
- (47) BORESKOV G.K., DZISKO V.A., BORISOVA M.S. - Zhur. Fiz. Khim., 1953, 27, 1172.
- (48) PINES H., HAAG W.O. - J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2471.
- (49) GUNDRY P.M., TOMPKINS F.C. - Trans. Far. Soc. 1957, 53, 218.
- (50) BEECK. - Advances in Catalysis, 1950, 2, 161.
- (51) SELWOOD P.W., ADLER S., PHILLIPS T.R. - J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 2281.
- (52) SELWOOD P.W., ADLER S., PHILLIPS T.R. - J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1462.
- (53) KITTEL. - Phys. Rev., 1946, 70, 965.

- (54) NEEL. - Ann. Géophys., 1949, 5, 99.
- (55) FERROMAGNETISM par R.M. BOZORTH. - D. Van Nostrand Company, 1953, 271.
- (56) TOYAMA O. - Rev. Phys. Chem. Japan, 1940, 14, 86.
- (57) RIDEAL E.K., TWIGG G.H. - Proc. Roy. Soc., 1939, A 171, 55.
- (58) BEECK O. - Discuss. Faraday Soc. 1950, 8, 118.
- (59) JENKINS G.I., RIDEAL E.K. - J. Chem. Soc., 1955, 2490.
- (60) FOSS T.G., EYRING H. - J. Phys. Chem., 1958, 62, 103.

TABLE DES MATIERES

	PAGES
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I CATALYSEURS TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
I Catalyseurs	
A Elaboration des gels de silice-alumine imprégnés..	6
B Dosages chimiques.....	8
C Conservation des gels imprégnés.....	9
D Activation des gels imprégnés.....	9
II Techniques expérimentales	
A Détermination de l'activité catalytique.....	9
B Détermination des acidités de Brönsted.....	19
C Mesures magnétiques.....	19
D Etalonnages.....	20
CHAPITRE II ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DE DESHYDRATATION ET DE DESHYDROGENATION	
I Principe.....	25
II Mode opératoire.....	27
III Résultats expérimentaux.....	30
IV Interprétation.....	35
A) Variation avec la pression initiale.....	35
B) " avec la température.....	38
Conclusion.....	40
CHAPITRE III ETUDE DES VARIATIONS DE L'ACTIVITE DES CATALYSEURS BIFONCTIONNELS DUES A L'INTERACTION ENTRE LES DEUX TYPES DE SITES	
I Influence du pourcentage de nickel dans les catalyseurs Ni - SiO ₂ - Al ₂ O ₃	44

II	Influence de l'acidité des catalyseurs sur leur activité déshydratante.....	47
III	Influence du traitement thermique des catalyseurs.....	49
	1) Influence de la température du traitement....	52
	2) " de la durée du traitement.....	58
	3) " du traitement thermique sur la susceptibilité magnétique.....	61
IV	Etude comparative des catalyseurs $\text{Pt-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	64
	Conclusion.....	67

CHAPITRE IV ETUDE DES VARIATIONS DE L'ACTIVITE DES CATALYSEURS BIFONCTIONNELS DUES A LA NATURE DES PRODUITS DES REACTIONS

I	Influence de la concentration initiale et de la température sur les vitesses de la réaction globale.....	71
II	Influence des produits de la réaction.....	76
	A) Influence du propène.....	76
	B) " de l'acétone.....	78
	CONCLUSIONS.....	80
	BIBLIOGRAPHIE.....	85

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

REACTIONS D'OXYDATION EN PHASE HOMOGENE CATALYSEES
PAR LES COMPLEXES

Vu :

Les membres du Jury

Messieurs M. PRETTRE

CH. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE

L. de MOURGUES

Vu et approuvé

Le Doyen
de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 10 février 1965

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

